

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

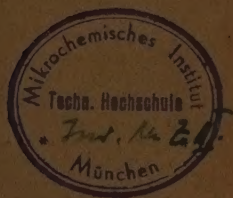
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

121. BAND

NEUNTES UND ZEHNTES HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1941

Z. anal.
Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als 1½ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3–4 Bände zum Preise von je RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 121

Inhaltsverzeichnis

Heft 9 u. 10

Originalabhandlungen

	Seite
Fuchs, P., Systematische indirekte Analyse II. Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse (mit 1 Abbildung)	305
Castiglioni, A., Über Piperazinbestimmung III	347
Sarudi (v. Stetina), I., Die Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumsulfid	348
Ciochina, J., Ein neues Densimeter (mit 1 Abbildung)	350
I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.	
Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.	
I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.	
Literatur (G. M. Schwab. H. Schmidt. J. W. Baker und E. Rothstein. R. P. Bell. M. Kilpatrick. O. Reitz. J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. Mac Gillavry. H. Reihlen. Erich Müller. Th. Leipert und J. Matula)	353
Atomgewichte (Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie. E. Moles, T. Toral und A. Escribano. O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner. G. P. Baxter und C. D. Harrington. G. P. Baxter und W. M. Kelley. G. P. Baxter und A. C. Titus. G. P. Baxter und O. W. Lundstedt. W. Feit. O. Hönigschmid)	356
Gewicht. Spezifisches Gewicht (C. J. van Nieuwenburg. H. K. Alber. M. Furter. C. H. W. Roberts)	357
Maßanalyse (A. A. Benedetti-Pichler, M. Cefola und B. Waldman. T. Kato. W. Jordan. P. C. McIlhiney)	359
Indikatoren (K. Komarek. S. N. Roy. Z. Raichinstein und N. Korobow. B. S. Evans. N. A. Ismailow und M. S. Schreiber. L. Szebellédy und K. Sik)	360
Wasserstoff-Ionen-Konzentration (T. Teorell und E. Stenhagen. A. H. M. Kirby und A. Neuberger. L. M. Booth)	363

Fortsetzung III. Umschlagseite

Systematische indirekte Analyse II¹⁾.

Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse.

Von

Dr. Paul Fuchs, Böhlitz-Ehrenberg b. Leipzig.

[Eingegangen am 27. Dezember 1940.]

Übersicht über die Hauptergebnisse.

1. Nach kurzen historischen Angaben wird die einfache indirekte Maßanalyse zwecks Anwendung für die Untersuchung unreiner Gemische zur indirekten Mehrfach-Maßanalyse zwei- und mehrkomponentiger Gemische weiterentwickelt.

2. Als Grundlage für die Behandlung indirekter Mehrfach-Maßanalysen wird das „Prinzip der Volumquotienten“ eingeführt.

3. In systematischer Anwendung wird an Beispielen, die den verschiedensten Gebieten der angewandten Chemie angehören und die nach den verschiedenartigsten analytischen Verfahren bisher völlig willkürlich und theoretisch zusammenhanglos behandelt worden sind, gezeigt, daß sich die Bearbeitung aller derartigen Fälle nach diesem Prinzip einheitlich gestalten läßt. — Die praktische Anwendung und die Handhabung des Einheitsverfahrens werden beschrieben, seine Vielseitigkeit wird an weiteren Beispielen erläutert.

4. Die allgemeinen Grundsätze der indirekten Analyse und die indirekte Mehrfach-Maßanalyse im besonderen ermöglichen die praktische Verbesserung bestehender sowie die Schaffung einfacher neuer analytischer Methoden.

5. An Stelle bisher uneinheitlicher und zum Teil unpraktischer Berechnungsgleichungen werden zweckmäßigere mitgeteilt. — Auf verschiedentlich in der Literatur verbreitete falsche Formeln wird berichtigend hingewiesen.

6. Mittels der abgeleiteten allgemeinen Gleichungen wird gezeigt, wie für konkrete Fälle die in den speziellen Gleichungen auftretenden charakteristischen Zahlenfaktoren möglichst günstig gestaltet bzw. bei Änderung der Analysenmethode rasch abgeändert werden können und wie weiterhin eine schnelle Kontrolle der Richtigkeit der berechneten Konstanten ausgeführt werden kann.

¹⁾ Eine frühere Abhandlung gleichen Titels (im folgenden kurz mit I bezeichnet) siehe diese Ztschrft. 79, 417 (1930).

A. Kurzer historischer Rückblick.

In der Entwicklung der indirekten Analyse von (zweikomponentigen) Gemischen sind bisher zwei Abschnitte erkennbar geworden. Ursprünglich bezogen sich die Methoden auf reine Gemische der beiden zu bestimmenden Komponenten und machten die Feststellung zweier Gewichte nötig, die entweder beide durch Wägung gefunden wurden oder von denen das eine gewogen, das andere aus einer Titration berechnet wurde. Beispiel: Gemisch $KCl + KJ$; gewogen 1. als solches, 2. nach Umwandlung in K_2SO_4 ; bzw. an Stelle dieser zweiten Wägung Titration mit $AgNO_3$ -Lösung und Berechnung des Gewichtes an Gesamtkalium. Mit Hilfe solcher zwei Gewichte wurden dann die Einzelmengen der gesuchten Komponenten durch Rechnung gefunden (indirekte Gewichtsanalyse). Das zweite Stadium der Entwicklung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Methoden auch für unreine Gemische ausgebildet wurden. Zu diesem Zweck wurde zunächst die maßanalytische Arbeitsweise vervollkommen, indem (deren eigentlichem Wesen entsprechend) die Berechnung anstatt mit Hilfe eines mittelbaren zweiten Gewichtes unmittelbar mit der durch das verbrauchte Volumen Normallösung angezeigten Summe der Milligramm-Äquivalente der beiden gesuchten Stoffe durchgeführt wurde [indirekte Maßanalyse¹⁾]. Durch Vereinigung beider Verfahren zur kombinierten indirekten Analyse konnten dann die analytischen Möglichkeiten wesentlich erweitert werden^{1) 2)}, derart, daß nunmehr auch unreine Gemische verhältnismäßig einfach auf indirektem Wege untersucht werden können.

Die indirekte Maßanalyse insbesondere findet in verschiedenen Formen in der praktischen Chemie (allgemeine Technik, Agrikulturchemie, Lebensmittelchemie, Gärungschemie, Färberei, um nur einige Gebiete zu nennen) ausgedehnte Anwendung³⁾ und ist mitunter, vor allem für organische Gemische, der einzige bequem zum Ziele führende Weg. Jedoch wurden die betreffenden Methoden bisher nicht als Sonderfälle der allgemeinen indirekten Analyse mit deren vereinfachenden Möglichkeiten erkannt und infolgedessen völlig uneinheitlich und meist viel zu umständlich behandelt. Die folgenden Ausführungen dienen daher der Weiterentwicklung der indirekten Maßanalyse sowie ihrer systematischen Anwendung, und zwar in ihrem ersten Teile für zweikomponentige Gemische, während der zweite Teil die Ausdehnung des Erreichten auf mehrkomponentige Gemische bringen wird.

B. Wesen und Bereich der erweiterten indirekten Maßanalyse.

Wie früher (I, S. 436) ausgeführt worden ist, muß bei der gewöhnlichen indirekten Maßanalyse zweikomponentiger Gemische (oder beim

¹⁾ P. Fuchs, diese Ztschrft. 79, 417 (1930). — ²⁾ P. Fuchs, Seifensieder-Ztg. 56, 419 (1929). — ³⁾ Vgl. auch P. Fuchs, Chem. Fabrik 7, 430 (1934).

kombinierten Verfahren) eine Wägung ausgeführt werden, welche die besondere Bedingung zu erfüllen hat, daß in der gewogenen Substanz die beiden zu bestimmenden Anteile des Gemisches (und nur diese) enthalten sind, und zwar entweder in ursprünglicher reiner oder (wenn das Gemisch in unreiner Form vorgelegen hat) in umgewandelter, rein abgeschiedener Form. Der Fall unreiner Gemische ist für die Praxis der wichtigste; es kommt aber gerade für sie die umständliche gewichtsanalytische Abscheidung meist nicht in Frage, sie ist in praktisch wichtigen Fällen oft auch nicht ausführbar. Dagegen bietet sich unter Umständen die Möglichkeit, die Gewichtsbestimmung durch eine zweite Titration zu ersetzen. Trotz sehr verschiedenartiger Ausführungsformen derartiger Verfahren sind diese, in Erweiterung der einfachen indirekten Maßanalyse, einer allgemeinen Behandlung von einheitlichen Gesichtspunkten aus zugänglich und zur indirekten Doppel-Maßanalyse (bzw. bei mehr als zwei Komponenten zur indirekten Mehrfach-Maßanalyse) auszugestalten. Es ergeben sich dabei Vereinfachungen und Verbesserungen in praktischer und rechnerischer Beziehung, und die bisher sehr uneinheitliche, der Sache nachteilige Behandlungsweise wird beseitigt.

Die indirekte Doppel- bzw. Mehrfach-Maßanalyse ist ausführbar in folgenden Gruppen von Gemischen:

I. Erste Hauptgruppe. Zwischen den Titrationen bestehen bestimmte chemische Beziehungen.

a) Die zu bestimmenden Komponenten des Gemisches besitzen gleiche oder chemisch gleichartig reagierende Bestandteile, die jedoch in verschiedenen Äquivalenz- oder Mengenverhältnissen zueinander stehen und sich nach verschiedenartigen Methoden titrieren lassen, oder die Komponenten enthalten nur je einen titrierbaren Bestandteil, und zwischen den verschiedenartigen Titrationen bestehen jeweils verschiedene Wertigkeitsverhältnisse.

Ganz allgemein können diese Bedingungen erfüllt werden beispielsweise von

1. Gemischen von sauren Salzen mit ihren freien Säuren oder Neutralsalzen bzw. von freien Säuren, insbesondere ungesättigten organischen Säuren oder deren Estern, oder von Neutralsalzen.

Beispiele: Kaliumtetroxalat (Kleesalz) + Oxalsäure; $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2$; $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$; Citronensäure + Oxalsäure; Ölsäure + Linolsäure; Ölsäure + Linolsäure + Linolensäure; Rhodanid + Jodid u. a.

Im ersten dieser Beispiele ($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) sind die paarweise gleichen Bestandteile H^+ und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ acidimetrisch sowie oxydimetrisch titrierbar; betreffs der übrigen sind die späteren Ausführungen zu vergleichen.

2. Gemischen verschiedener Alkohole. Beispiel: Methylalkohol + Äthylalkohol.

b) Eine zweite Untergruppe dieser Hauptgruppe bilden solche Gemische, bei denen die Titrationsen nicht nach verschiedenen, sondern nach ein und derselben Methode vorgenommen werden, bei denen aber vor der Ausführung der zweiten Titration die Zusammensetzung der ursprünglichen Gemische durch eine chemische Operation in definierter Weise geändert wird. Hierher gehören u. a.

Gemische verschiedener Ester eines mehrwertigen Alkohols mit der gleichen Säure. Beispiel: Acetingemische (Diacetin + Triacetin, Monoacetin + Diacetin).

II. Zweite Hauptgruppe. Es bestehen keine chemischen Beziehungen zwischen den Titrationsen.

Untergruppe a) wie oben. Beispiel: Gemische natürlicher Fette.

Untergruppe b) wie oben. Die hier gleichfalls notwendige Änderung der Zusammensetzung vor der zweiten und jeder weiteren Titration wird durch eine physikalische Operation bewirkt. Gegenstand dieser Gruppe sind

Gemische direkt oder auf Umwegen titrierbarer Stoffe, die sich auf irgendeine Weise fraktionieren lassen, z. B. durch Verdampfen oder durch Krystallisation, Fällung und dergl., wobei jedoch die Fraktionierung nicht vollständig durchgeführt wird. Zur Titration gelangen zwei bzw. mehr verschiedene Fraktionen. Einzelheiten werden später mitgeteilt. Beispiele: Zwei- und mehrkomponentige Gemische aus wasserlöslichen, flüchtigen (hauptsächlich organischen) oder aus solchen Stoffen, die sich aus einem Lösungsmittel durch ein anderes ausschütteln lassen.

C. Das Prinzip der Volumquotienten.

Die allgemeine theoretische Behandlung indirekter Mehrfach-Maßanalysen läßt sich auf zwei verschiedenen Wegen durchführen. Der Gedankengang des bequemerem von ihnen, zunächst für zweikomponentige Gemische dargestellt, ist folgender: Das bei der ersten Titration verbrauchte Volumen Titrierlösung N_1 , ausgedrückt in Kubikzentimetern von bestimmter, im übrigen willkürlicher Normalität, setzt sich zusammen aus den auf jede der beiden Komponenten X und Y entfallenden Einzelbeträgen, welche n_x und n_y genannt seien. Wir haben also als erste Bestimmungsgleichung

$$n_x + n_y = N_1 \quad \dots \dots \dots (1)$$

Ganz entsprechend gilt für die zweite Titration

$$n_x' + n_y' = N_2, \quad \dots \dots \dots (2)$$

wobei N_2 auf die gleiche Menge Substanz und gleiche oder andere Normalität der Titrierlösung bezogen wird. Für Gemische der oben unter

Ia und Ib näher definierten Art werden sich dann mit Hilfe der den beiden Titrations zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen zwischen n_x' und n_x einerseits und zwischen n_y' und n_y andererseits einfache Verhältniszahlen (Volumquotienten) berechnen lassen, derart, daß $\frac{n_x'}{n_x} = k_x$ und $\frac{n_y'}{n_y} = k_y$ oder $n_x' = k_x n_x$ und $n_y' = k_y n_y$ ist.

Gleichung (2) geht dadurch über in

$$k_x n_x + k_y n_y = N_2 \quad \dots \dots \dots (3)$$

Aus (1) und (3) sind dann n_x und n_y leicht zu berechnen zu

$$n_x = \frac{k_y}{k_y - k_x} N_1 - \frac{1}{k_y - k_x} N_2 \text{ ccm} \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$n_y = \frac{1}{k_y - k_x} N_2 - \frac{k_x}{k_y - k_x} N_1 \text{ ccm} \quad \dots \dots \dots (5)$$

Die gesuchten absoluten Mengen (Gramm) der Komponenten X und Y findet man schließlich durch Multiplikation von n_x und n_y mit den zugehörigen (d. h. für die erste Titration geltenden), von 1 ccm Titrierlösung angezeigten Substanzmengen (Titern). Auf das Verfahren bei den unter Hauptgruppe II genannten Gemischen wird später (S. 320 ff.) eingegangen werden. Das Prinzip der Volumquotienten wird sich auch bei der Behandlung mehrkomponentiger Gemische von großem Nutzen erweisen.

Da die Doppeltitration die für zwei Stoffe nötigen Bestimmungsgleichungen liefert, so ergibt sich die Möglichkeit, bei reinen zweikomponentigen Gemischen deren quantitative (prozentuale) Zusammensetzung ohne jede Gewichtsbestimmung festzustellen, entsprechend bei mehrkomponentigen Gemischen. Im allgemeineren Falle dagegen, daß die Gemische infolge Gegenwart von Nebenbestandteilen in unreiner Form vorliegen (z. B. schwer entfernbare Feuchtigkeit oder andere sich bei den Titrations indifferent verhaltende Stoffe enthalten), hat man von gewogenen Substanzmengen auszugehen und für die Berechnung alle Titrations auf die gleiche Einwage zu beziehen; man erfährt so zu den gesuchten Hauptkomponenten noch die Summe der Nebenbestandteile.

D. Behandlung von Einzelbeispielen.

I. Zweikomponentige Gemische.

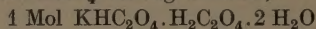
Erste Hauptgruppe. Zwischen den beiden Titrations bestehen bestimmte chemische Beziehungen.

a) Beide Titrations sind verschiedener Art.

1. Gemische von Säuren oder von Säuren und Salzen.

a) Kaliumtetroxalat (Y) + Oxalsäure (X). Die acidimetrische Titration geschehe z. B. mit 0,1 n-Natronlauge (Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter = N_1), die oxydimetrische anschließend mit 0,1 n-

KMnO₄-Lösung (Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter = N₂). Da, wie schon aus den Molekülformeln der Komponenten ohne weiteres zu ersehen ist, 1 Mol H₂C₂O₄ · 2 H₂O sowohl 20000 ccm 0,1 n-Natronlauge als auch 20000 ccm 0,1 n-KMnO₄-Lösung braucht,



dagegen 30000 ccm 0,1 n-Natronlauge und 40000 ccm 0,1 n-KMnO₄-

Lösung, so sind die Quotienten $k_x = 1$ bzw. $k_y = \frac{4}{3}$. Mit diesen folgen die Bestimmungsgleichungen

$$n_x + n_y = N_1 \text{ und}$$

$$n_x + \frac{4}{3} n_y = N_2 \text{ und somit}$$

$$n_x = 4 N_1 - 3 N_2$$

$$n_y = 3 (N_2 - N_1).$$

Die absoluten Mengen Oxalsäure und Kaliumtetroxalat folgen mittels der acidimetrischen $\frac{1}{10}$ -Milliäquivalent-Gewichte:

$$\text{Oxalsäure} = (4 N_1 - 3 N_2) \cdot 0,006303 \text{ g } (= p_1 \text{ Gramm})$$

$$\text{Kaliumtetroxalat} = 3 (N_2 - N_1) \cdot 0,008467 \text{ g } (= p_2 \text{ Gramm}).$$

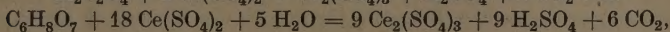
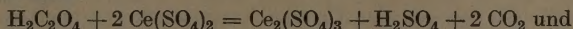
Ein reines Gemisch beider Komponenten ist hiermit vollständig analysiert, ohne daß eine Einwage nötig gewesen wäre. Das Gewicht der Probe ergibt sich nachträglich zu $p_1 + p_2$ Gramm und damit z. B. der Prozentgehalt an

$$\text{Kaliumtetroxalat zu } p_2 \cdot \frac{100}{p_1 + p_2} \%.$$

β) Oxalsäure + Citronensäure. Die Leistungsfähigkeit des geschilderten Verfahrens in komplizierteren Fällen zeigt ein Beispiel aus der Gärungstechnik. Hier spielen u. a. Gemische von Oxalsäure und Citronensäure (in Lösung) eine Rolle, für die J. A. Wilkinson, I. R. Sipherd, E. I. Fulmer und L. M. Christensen¹⁾ ein Untersuchungsverfahren angegeben haben. Nach diesem wird einerseits mittels Natronlauge die Gesamtsäure titriert, andererseits mit Hilfe von Cerisulfatlösung das Gesamtreduktionsvermögen festgestellt. Die Autoren haben den umständlichen Weg beschritten, zunächst mittels bekannter Mischungen von Oxalsäure und Citronensäure, die auf bestimmte (Gesamt-)Normalitäten, nämlich 0,1, 0,2 und 0,05 n, eingestellt worden sind, für je 25 ccm der Prüflösungen Kurven des Verbrauches an Cerisulfatlösung aufzunehmen, die im wesentlichen durch gerade Linien dargestellt werden. Die zu untersuchenden Lösungen müssen daher vor der Titration mit Cerisulfatlösung ebenfalls erst auf eine der genannten Konzentrationen eingestellt werden; aus dem verbrauchten Volumen Titrierlösung und der

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 161 (1934); vgl. diese Ztschrift. 106, 305 (1936).

zugehörigen Titrationskurve ergeben sich dann die vorliegenden Mengen Oxalsäure und Citronensäure. Nähere Einzelheiten sind aus der Originalarbeit zu ersehen; hier muß nur noch erwähnt werden, daß nach dem Befund der Autoren die Oxydation der Citronensäure nicht vollständig ist, wie die der Oxalsäure, sondern nur zu 87,7% erfolgt. Die wesentlich einfachere Ausführung derartiger Analysen nach den dargelegten Prinzipien gestaltet sich wie folgt: Bei der acidimetrischen Titration braucht 1 Mol Oxalsäure 2 Grammäquivalente NaOH, 1 Mol Citronensäure 3 Grammäquivalente. Für die Oxydationen mit Cerisulfatlösung gelten die Reaktions-Schemata



wenn man zunächst für die Citronensäure glatten Verlauf der Oxydation annimmt. Da der Reduktionsvorgang $2 \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \oplus\oplus$ der Abgabe von 2 Grammäquivalenten Sauerstoff entspricht, so braucht 1 Mol Oxalsäure (X) zur Oxydation ebensoviel Wertigkeiten (Liter Normallösung) wie zur Neutralisation; 1 Mol Citronensäure (Y) hingegen braucht 18 Wertigkeiten zur Oxydation, also 6mal soviel wie zur Neutralisation. Die letztere Zahl ist indessen nach der obigen Bemerkung auf 87,7% ihres Wertes, d. h. auf 5,262 zu erniedrigen. Somit werden die

Quotienten $\frac{n_x'}{n_x} = k_x = 1$ und $\frac{n_y'}{n_y} = k_y = 5,262$ und wir erhalten als

Bestimmungsgleichungen für n_x und n_y

$$\begin{aligned} n_x + n_y &= N_1 \\ n_x + 5,262 n_y &= N_2, \end{aligned}$$

worin N_1 z. B. die für das Gemisch verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Natronlauge, N_2 die für die gleiche Menge Gemisch verbrauchten Kubikzentimeter 0,1 n-Cerisulfatlösung bedeuten soll. Es berechnen sich hieraus

$$n_x = 1,235 N_1 - 0,2346 N_2$$

$$n_y = 0,2346 (N_2 - N_1)$$

und ferner durch Multiplikation mit den (acidimetrischen) Milliäquivalent-Gewichten die gesuchten Einzelmengen der Säuren

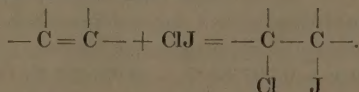
$$\text{Oxalsäure} = 0,007782 N_1 - 0,001479 N_2 \text{ Gramm,}$$

$$\text{Citronensäure} = 0,001644 (N_2 - N_1) \text{ Gramm.}$$

In praktischer Hinsicht hat man bei diesem einfachen Vorgehen also lediglich eine beliebige abgemessene Probe der Säurelösung mit 0,1 n-Natronlauge zu titrieren und dann eine geeignete Menge von ihr der Oxydation mit Cerisulfatlösung zu unterwerfen. Man braucht weder die zu untersuchenden Säurelösungen erst auf eine bestimmte Normalität einzustellen, noch hat man die Benutzung besonders angefertigter Titrationskurven nötig, wenigstens soweit diese durch gerade Linien dargestellt werden; letzteres ist nur bei Mischungen mit hohen Oxalsäuregehalten nicht mehr der Fall.

γ) Gemische ungesättigter organischer Verbindungen. Eine interessante Anwendung des Prinzips der Volumquotienten läßt sich auf dem Gebiete der Fettanalyse machen, insbesondere seit man nach der Einführung der „Rhodanometrie“ durch H. P. Kaufmann¹⁾ in der Lage ist, tieferen Einblick in die Zusammensetzung von Fettsäure- und Fettgemischen zu erhalten. Die Methode der Rhodanometrie muß hier als bekannt vorausgesetzt werden. Das bisherige Verfahren der Berechnung der Analysen bediente sich der Jodzahl und der Rhodanzahl der Fette und ungesättigten Säuren. Da diese Kennzahlen bekanntlich die maßanalytisch-halogenometrisch bzw. -rhodanometrisch bestimmte prozentuale Menge des von der Untersuchungssubstanz addierten „Jods“ bedeuten, so liegen hier Beispiele für den in der Einleitung erwähnten Fall vor, daß die praktische Untersuchung maßanalytisch, die Berechnung aber gewichtsmäßig erfolgt ist. Wie aus den eben gemachten Angaben bereits hervorgeht, handelt es sich bei diesen Bestimmungen um typische indirekte Doppel-Maßanalysen. Der Weg über die genannten Kennzahlen ist daher ein unnötiger Umweg, dessen Benutzung man höchstens zugute halten kann, daß diese Zahlen zur Kennzeichnung der betreffenden Substanzen meistens sowieso berechnet werden. Für die eigentliche Analyse aber sind sie völlig entbehrlich, und man geht im Interesse einheitlicher Behandlung aller indirekten Maßanalysen zweckmäßiger von den diesen Kennzahlen zugrunde liegenden Titrationswerten (= *ccm* 0,1 n-Halogenlösung bzw. 0,1 n-Rhodanlösung) unmittelbar aus. Der Wegfall von Zwischenrechnungen ist außerdem stets von Vorteil für die Sicherheit des Resultates.

Anwendungen. Gemisch von (freier) Ölsäure + Linolsäure. Von diesen ungesättigten Fettsäuren besitzt das Molekül der Ölsäure eine, das der Linolsäure zwei Doppelbindungen. Im ersten Fall werden Halogen und Rhodan in äquivalenten Mengen angelagert, gemäß dem (für Chlorjod geschriebenen) Schema



Ein Molekül Ölsäure (Y) verbraucht bei der Analyse also beispielsweise sowohl 20000 *ccm* 0,1 n-Wijssche Lösung als auch 0,1 n-Rhodanlösung. Linolsäure (X) dagegen addiert Halogen an beide Doppelbindungen, Rhodan aber nur an eine von ihnen, so daß je Molekül 40000 *ccm* 0,1 n-Halogenlösung, aber nur 20000 *ccm* 0,1 n-Rhodanlösung verbraucht werden. Es ergeben sich somit die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{array}{lcl} \text{halogenometrisch} & n_x + n_y = N_1 \\ \text{rhodanometrisch} & 0,5 n_x + n_y = N_2 \end{array}$$

¹⁾ Arch. der Pharm. 263, 675 (1925); vgl. diese Ztschrft. 70, 80 (1927).

(N_2 auf gleiche Einwage wie N_1 bezogen), woraus folgen

$$n_x = 2 (N_1 - N_2)$$

$$n_y = 2 N_2 - N_1.$$

Am zweckmäßigsten rechnet man beide Titrationsergebnisse auf 1 g Substanz um. Da ferner bei der 1. Titration 1 ccm 0,1 n-Halogenlösung 0,014113 g Ölsäure bzw. 0,0070065 g Linolsäure entspricht, so folgen in diesem Fall die Berechnungsgleichungen

$$\% \text{ Linolsäure} = 2 (N_1 - N_2) \cdot 0,70065 = (N_1 - N_2) \cdot 1,4013$$

$$\% \text{ Ölsäure} = (2 N_2 - N_1) \cdot 1,4113.$$

Liegen außer diesen beiden Komponenten noch gegen Halogen und Rhodan indifferente Stoffe, z. B. gesättigte Fettsäuren vor, so ergibt sich deren Summe als Differenz zu 100%. Direkt sind sie zu berechnen aus der Formel

$$\% \text{ gesättigte Bestandteile} = 100 - (1,4213 N_2 - 0,0100 N_1).$$

Zwei ungesättigte Säuren für sich allein oder im Gemisch mit indifferenten neutralen Stoffen könnte man auch durch Kombination einer acidimetrischen mit einer halogenometrischen, oder einer acidimetrischen mit einer rhodanometrischen Titration bestimmen, sofern auf das betreffende Verfahrenspaar die eingangs aufgestellten Bedingungen zutreffen. Acidimetrisch-halogenometrisch z. B. würde man für obiges Gemisch (einbasischer) Säuren erhalten

$$\text{acidimetrisch} \quad n_x + n_y = N_1$$

$$\text{halogenometrisch} \quad 4 n_x + 2 n_y = N_2,$$

woraus sich die ungesättigten Säuren leicht berechnen lassen. Die acidimetrisch-rhodanometrische Bestimmung dagegen wäre in diesem Fall nicht möglich, da sich nicht zwei voneinander unabhängige Gleichungen für N_1 und N_2 ergeben würden (N_2 wäre $= 2 N_1$ berechenbar!).

Entsprechend wie im freien Zustande reagieren die ungesättigten Säuren mit Halogen und Rhodan im allgemeinen auch in Form ihrer Glyceride, als welche sie in den natürlichen Fetten vertreten sind. Hierdurch wird die indirekte Analyse der natürlichen Fette und Öle in bezug auf ihre Zusammensetzung aus ungesättigten und gesättigten Bestandteilen ermöglicht. Die für die freien Säuren abgeleiteten Gleichungen bleiben einfach bestehen, nur sind an Stelle der für die freien Säuren geltenden Titer die für die betreffenden Glyceride geltenden einzusetzen.

Arachisöl z. B. enthält Ölsäure- und Linolsäuretriglycerid als ungesättigte Anteile. 0,2525 g eines derartigen Öles verbrauchten halogenometrisch 17,37 ccm 0,1 n-Kaufmannsche Na-Tribromidlösung¹⁾, 0,2764 g rhodanometrisch 15,53 ccm 0,1 n-Rhodanlösung, oder, auf je

¹⁾ H. P. Kaufmann, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensmittel 51, 3, 5 (1926); vgl. diese Ztschrft. 75, 472 (1928).

1,000 g umgerechnet, 68,77 ccm (N_1) bzw. 56,18 ccm (N_2). Da nun bei der halogenometrischen Messung 1 ccm 0,1 n-Titrierlösung 0,007324 g Trilinolein bzw. 0,014747 g Triolein anzeigt, so ergibt sich

$$\text{Trilinolein} = 2 \cdot (68,77 - 56,18) \cdot 0,007324 = 18,45\%,$$

$$\text{Triolein} = (112,36 - 68,77) \cdot 0,014747 = 64,30\%.$$

Der Rest von 17,25% entfällt auf gesättigte Anteile (Triarachin), Unverseifbares u. a.

Das geschilderte Verfahren mit theoretisch abgeleiteten, allgemein gültigen Gleichungen ließe sich ohne weiteres auf Gemische natürlicher Fette übertragen (wobei die Komponenten im besonderen bezüglich der ungesättigten Bestandteile selbst wieder zusammengesetzter Natur sind), wenn diese Zusammensetzung konstant und nicht, wie in Wirklichkeit, ziemlichen Schwankungen unterworfen wäre. Infolgedessen muß eine gewisse Modifikation in der rechnerischen Behandlung von Fettgemischen eintreten, die (nur aus systematischen Gründen) in einem späteren Abschnitt besprochen werden soll.

δ) Sulfitgemische. Das nun folgende Beispiel von Sulfitgemischen soll benutzt werden, um den oben angedeuteten zweiten Weg zur allgemeinen Behandlung der erweiterten indirekten Maßanalyse zu erläutern.

Für die einfache indirekte Maßanalyse ist früher (I, S. 424—425)

gezeigt worden, daß $n_x = \frac{x}{A_x}$ und $n_y = \frac{y}{A_y}$ sind, wobei x und y die gesuchten absoluten Mengen der beiden Komponenten X und Y (in g ausgedrückt) und A_x sowie A_y die aus den zugehörigen Titrationsgleichungen hervorgehenden Milliäquivalentgewichte (bzw. bei Titrierlösungen von anderer als Normalkonzentration die entsprechenden Bruchteile der Milliäquivalentgewichte) bedeuten. Gleichung (1) läßt sich also auch schreiben

$$\frac{x}{A_x} + \frac{y}{A_y} = N_1 \dots \dots \dots (6)$$

Auf die zweite Titration der indirekten Doppelmaßanalyse angewendet, ergibt sich analog

$$\frac{x}{A_x'} + \frac{y}{A_y'} = N_2 \dots \dots \dots (7)$$

Während bei den vorausgegangenen Betrachtungen die Volumgrößen n_x und n_y als Unbekannte der beiden Gleichungen auftreten, sind es in (6) und (7) direkt die gesuchten Stoffmengen x und y selbst. Setzt man zu ihrer Berechnung noch die konstanten Größen

$$\frac{1}{A_x} = m, \quad \frac{1}{A_y} = n, \quad \frac{1}{A_x'} = p \quad \text{und} \quad \frac{1}{A_y'} = q,$$

so gehen die Gleichungen über in

$$x \cdot m + y \cdot n = N_1 \quad \dots \dots \dots (8)$$

und

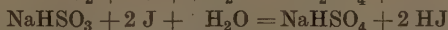
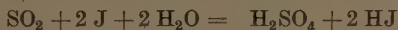
$$x \cdot p + y \cdot q = N_2 \quad \dots \dots \dots (9)$$

und man erhält als allgemeine Lösungen für x und y

$$x = \frac{q}{mq - np} N_1 - \frac{n}{mq - np} N_2 g \quad \dots \dots \dots (10)$$

$$y = \frac{m}{mq - np} N_2 - \frac{p}{mq - np} N_1 g \quad \dots \dots \dots (11)$$

Wir wollen diese Gleichungen anwenden auf den für die Technik wichtigen Fall wäßriger Lösungen von Natriumbisulfit und freier schwefliger Säure (Bisulfitlauge). Zur Bestimmung dieser beiden Bestandteile führt man zunächst eine Titration mit 0,1 n-Jodlösung zur Feststellung des Gesamtschwefeldioxyds aus, wobei sich die Oxydationsvorgänge



abspielen. In einer zweiten Titration stellt man anschließend mittels 0,1 n-Natronlauge die Summe der sauren Anteile des Gemisches fest, die jetzt in Form von H_2SO_4 bzw. NaHSO_4 vorliegen. Der Umstand, daß hierbei auch die entstandenen Mengen HJ mit erfaßt werden, stört die Berechnung nicht, da diese Mengen den ursprünglich anwesenden Sulfiten proportional sind. Aus den obigen Reaktionsgleichungen ergeben sich nun (SO_2 als Stoff X, NaHSO_3 als Y angesehen) die Größen

$A_x = 0,003204$, $A_y = 0,005204$, $A_x' = 0,001602$, $A_y' = 0,003469$. Hieraus folgen $m = 312,11$, $n = 192,16$, $p = 624,22$, $q = 288,24$, ferner $mq - np = -29988$, und mit diesen Werten die Berechnungsgleichungen aus (10) und (11)

$$x = -0,009612 N_1 + 0,006408 N_2$$

$$y = -0,010408 N_2 + 0,020816 N_1, \text{ oder}$$

$$g \text{ SO}_2 = (2 N_2 - 3 N_1) \cdot 0,003204$$

$$g \text{ NaHSO}_3 = (4 N_1 - 2 N_2) \cdot 0,005204.$$

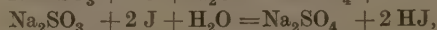
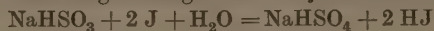
Durch die vorletzte dieser Formeln wird ein Irrtum richtiggestellt, der sich in der Literatur findet¹⁾. Dort ist fälschlicherweise in einer analogen Formel der Faktor 0,01281 statt 0,003204 angegeben. Außerdem findet sich dort die unrichtige Erklärung, daß die zweite Titration zur Bestimmung des Jodwasserstoffs diene.

Im eben behandelten Beispiel bietet die Anwendung des Weges über die Äquivalentgewichte zur Ableitung der Gleichungen keinen Vorteil vor dem ersten; das Verfahren erhält aber großen Wert in solchen Fällen von indirekten Mehrfach-Maßanalysen, in denen nicht

¹⁾ Lunge - Berl, Chem.-Techn. Untersuchungs-Methoden, 7. Aufl., I, S. 103 (1921); 8 Aufl., I, S. 312 (1931).

genügend Titrationsmöglichkeiten zur Verfügung stehen, so daß eine Gewichtsbestimmung zu Hilfe genommen werden muß. Eine Anwendung auf eine wichtige Aufgabe aus dem Gebiete der Fette und Öle wird später mitgeteilt werden.

Handelt es sich um die Analyse von Lösungen von $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$, so lauten die Reaktionsgleichungen für die jodometrische Titration



und es folgen aus ihnen und den entsprechenden Titrationen mit NaOH , wie leicht zu ersehen ist, die Bestimmungsgleichungen für n_x (NaHSO_3) und n_y (Na_2SO_3).

$$n_x + n_y = N_1$$

$$1,5 n_x + n_y = N_2, \text{ somit}$$

$$n_x = 2 (N_2 - N_1)$$

$$n_y = 3 N_1 - 2 N_2 \text{ und die vorliegenden}$$

Mengen von

$$\text{NaHSO}_3 = 2 (N_2 - N_1) \cdot 0,005204 = (N_2 - N_1) \cdot 0,010408 \text{ g}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 = (3 N_1 - 2 N_2) \cdot 0,006304 \text{ g}.$$

Eine praktische Vereinfachung so erhaltener Formeln kann man noch in folgender Weise treffen. Solange ihnen wie bisher exakt formulierbare Reaktionsgleichungen zugrunde liegen, treten stets beide Titrationswerte (N_1 und N_2) mit sehr einfachen Zahlenfaktoren verbunden auf. Infolgedessen kann man die Gleichungen leicht so umformen, daß wenigstens einer der beiden Werte N_1 und N_2 von seinem Faktor befreit wird, also bei der praktischen Rechnung ohne vorherige Vervielfachung in die Formeln eingesetzt werden kann, während auch der andere einen einfachen Faktor beibehält. So gewinnt man z. B. für das Gemisch $\text{SO}_2 + \text{NaHSO}_3$ die vereinfachten Gleichungen

$$\text{g SO}_2 = (N_2 - 1,5 N_1) \cdot 0,006408$$

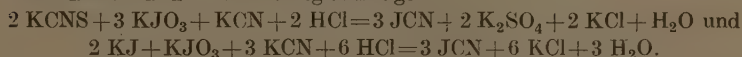
$$\text{g NaHSO}_3 = (2 N_1 - N_2) \cdot 0,010408 \text{ u. s. w.}$$

ε) Gemische, in denen von jeder Komponente nur ein Bestandteil titriert wird.

Gemische von Rhodanid + Jodid (ferner von Jod + Jodid, von Jod + Jodat und andere) lassen sich durch indirekte Doppel-Maßanalyse bestimmen, wenn man nach R. Lang¹⁾ erstens eine Titration mit Jodat (in Gegenwart von HCN) ausführt und zweitens anschließend das gebildete Jodcyan mittels Thiosulfats feststellt; Einzelheiten über das Jodatverfahren a. a. O. Diese Analysen sind gleichzeitig Beispiele dafür, daß bei Verwendung von Titrierlösungen verschiedener Stärke (0,025 n-Jodatlösung und 0,1 n-Thiosulfatlösung) die Titrationswerte

¹⁾ Neuere maßanalytische Methoden, herausgegeben von W. Böttger, S. 44 (1935).

N_1 und N_2 nicht auf gleiche Stärke der Lösungen umgerechnet zu werden brauchen. Im Falle Rhodanid + Jodid z. B. gelten für die erste Titration die Reaktionsgleichungen



Die zweite Titration verläuft nach



Für Titrierlösungen der oben genannten Konzentrationen stehen demnach die bei den Titrationen 2 und 1 verbrauchten Volumina beim

Rhodanid (X) im Verhältnis $\frac{60000}{120000}$, d. h. $k_x = 0,5$; beim Jodid (Y) im Verhältnis $\frac{60000}{40000}$, d. h. $k_y = 1,5$. Mit diesen Volumquotienten und

den Titern gemäß der Jodat-Titration ergeben sich leicht die von Lang ohne Erklärung angeführten Berechnungsformeln.

2. Alkoholgemische.

Methylalkohol + Äthylalkohol, in unreiner Lösung. Reine wäßrige Lösungen von Gemischen der beiden Alkohole können, da sich aus dem spezifischen Gewicht die in der angewendeten Probe vorhandene absolute Gesamtmenge der Alkohole feststellen läßt, indirekt-maßanalytisch bestimmt werden¹⁾ entweder durch Oxydation mittels Chromsäure nach J. Meyerfeld²⁾ oder durch Veresterung mittels Pyridin-Essigsäureanhydrid-Gemisches nach A. Verley und Fr. Bölsing³⁾. Bei Gegenwart von Fremdstoffen in der Lösung jedoch müßte zwecks Feststellung der Gesamtmenge Alkohol aus dem spezifischen Gewicht Destillation oder sogar Fraktionierung der unreinen Lösung vorausgehen, die beide umständlich und der Genauigkeit der Analyse keineswegs förderlich sind. Die Möglichkeit, auch in solchen Lösungen die beiden Alkohole in einfacherer Weise zu bestimmen, wird sich aber unter Umständen durch Kombination der beiden genannten Verfahren, also durch indirekte Doppel-Titration gewinnen lassen. Die Oxydation des Methylalkohols erfolgt nach dem Schema $2 \text{ CH}_3\text{OH} + 3 \text{ O}_2 = 2 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$. Die verbrauchte Chromsäure wird mittels 0,1 n-Thiosulfatlösung gemessen und entspricht für 1 Mol Methylalkohol 6000 ccm n-Chromsäure. Die zur Veresterung nötige Essigsäure wird mit n-Natronlauge gemessen und entspricht für 1 Mol Methylalkohol 1000 ccm n-Essigsäure. Für Äthylalkohol gilt bezüglich der Veresterung das gleiche wie vorhergehend, für die Verbrennung dagegen gilt $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. 1 Mol Äthylalkohol braucht demnach 4000 ccm n-Chromsäure zur Oxydation gegenüber 1000 ccm n-Essigsäure. Die

¹⁾ Vgl. P. Fuchs, Chem. Fabrik 7, 431 u. 432 (1934). — ²⁾ Chem. Ztg. 37, 649 (1913); vgl. diese Ztschrft. 53, 390 (1914). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 34, 3354 (1901); vgl. diese Ztschrft. 41, 441 (1902).

Volumquotienten sind also: für Methylalkohol $k_x = 6$, für Äthylalkohol $k_y = 4$, so daß als Bestimmungsgleichungen sich ergeben

$$(\text{Veresterung}) \quad n_x + n_y = N_1$$

$$(\text{Oxydation}) \quad 6 n_x + 4 n_y = N_2, \text{ daher}$$

$$n_x = \frac{N_2}{2} - 2 N_1$$

$$n_y = 3 N_1 - \frac{N_2}{2}.$$

Nach Multiplikation mit den betreffenden Milliäquivalentgewichten (für Methylalkohol = 0,03 203, für Äthylalkohol = 0,04 605) folgen schließlich, wenn mit G noch die eingewogene Substanzmenge bezeichnet wird,

$$\% \text{ Methylalkohol} = \left(\frac{N_2}{2} - 2 N_1 \right) \frac{3,203}{G}$$

$$\% \text{ Äthylalkohol} = \left(3 N_1 - \frac{N_2}{2} \right) \frac{4,605}{G}.$$

b) Beide Titrationen sind gleicher Art.

Die in die 2. Untergruppe (vgl. S. 308) gehörenden Gemische besitzen die Besonderheit, daß die beiden Titrationen nach ein und derselben Methode erfolgen, wobei die Möglichkeit der 2. Bestimmung dadurch geschaffen wird, daß vor deren Ausführung der zu titrierende Anteil im Molekül der einen oder auch beider Komponenten durch eine chemische Operation mengenmäßig geändert wird.

Ester mehrwertiger Alkohole mit gleicher Säure: Acetine (Glycerinester der Essigsäure).

Die färbereitechnisch wichtigen Acetine des Handels können im großen und ganzen als Gemische von Di- und Triacetin bzw. Mono- und Diacetin nebst Wasser und häufig noch geringen Mengen freier Essigsäure angesehen werden. Auf unerhebliche, bei der Herstellung infolge von Kondensationen entstehende Nebenbestandteile braucht für die technische Analyse im allgemeinen keine Rücksicht genommen zu werden. Die beiden Titrationen werden hier gemäß den obigen Angaben so ausgeführt, daß man (nach Neutralisation etwaiger freier Säure) 1. in einer abgewogenen Probe (G Gramm) die zur direkten Verseifung nötige Menge n -Natronlauge feststellt (N_1 *ccm*), 2. eine zweite abgewogene Probe vollständig acetyliert und nun die zur Verseifung des jetzt vorhandenen gesamten Triacetins notwendige Menge n -Natronlauge feststellt. Diese betrage, auf die frühere Substanzmenge G umgerechnet, N_2 *ccm*.

1. Diacetin + Triacetin. Die direkte Verseifung von 1 Mol Diacetin erfordert 2000 *ccm* n -Natronlauge, nach der Acetylierung zu Triacetin aber 3000 *ccm*. 1 Mol Triacetin braucht sowohl bei der ersten wie bei der zweiten Titration 3000 *ccm* n -Natronlauge. Bezeichnet man die vor der Acetylierung für das Triacetin verbrauchte Menge (*ccm*),

n-Natronlauge mit n_x , die für das Diacetin verbrauchte mit n_y , so ergeben sich die Bestimmungsgleichungen

$$n_x + n_y = N_1$$

$$n_x + 1,5 n_y = N_2, \text{ demnach}$$

$$n_x = 3 N_1 - 2 N_2$$

$n_y = 2 (N_2 - N_1)$ und mit Hilfe der Milliäquivalentgewichte 0,08805 für Diacetin und 0,0727 für Triacetin schließlich

$$\% \text{ Diacetin} = 2 (N_2 - N_1) \cdot 0,08805 \cdot \frac{100}{G} = (N_2 - N_1) \cdot \frac{17,61}{G},$$

$$\% \text{ Triacetin} = (3 N_1 - 2 N_2) \cdot \frac{7,27}{G}, \text{ oder vereinfacht} = (1,5 N_1 - N_2) \frac{14,54}{G}.$$

2. Monoacetin + Diacetin. Ergeben sich bei der Berechnung in praktischen Fällen unmögliche (negative) Werte, so besteht das Gemisch mit großer Wahrscheinlichkeit aus Monoacetin (Y) + Diacetin(X). Für Diacetin stehen die vor und nach der Acetylierung zur Verseifung notwendigen Volumina n-Natronlauge wieder im Verhältnis 2:3, für Monoacetin aber im Verhältnis 1:3 zueinander, so daß die hier gültigen Berechnungsgleichungen lauten

$$n_x + n_y = N_1$$

$$1,5 n_x + 3 n_y = N_2. \text{ Es folgen}$$

$$n_x = 2 N_1 - \frac{2}{3} N_2$$

$$n_y = \frac{2}{3} N_2 - N_1$$

und weiter mit Hilfe der Milliäquivalentgewichte 0,1341 für Mono- und 0,08805 für Diacetin

$$\% \text{ Monoacetin} \left(\frac{2}{3} N_2 - N_1 \right) \frac{13,41}{G}$$

$$\% \text{ Diacetin} = \left(2 N_1 - \frac{2}{3} N_2 \right) \frac{8,805}{G}, \text{ bzw. vereinfacht} = \left(N_1 - \frac{N_2}{3} \right) \frac{17,61}{G}.$$

Man vergleiche diese einfachen Berechnungen mit der sehr umständlichen Art, welche man für Acetingemische in der Literatur angegeben findet¹⁾. Etwaige freie Essigsäure in den Acetingemischen wird aus der zur (kalten) Neutralisation verbrauchten n-Natronlauge berechnet; freies Glycerin darf natürlich nicht zugegen sein, da es bei der beschriebenen Behandlung mit acetyliert und dadurch stören würde. Seine Erkennung im ursprünglichen Acetingemisch geschieht durch Schütteln mit Äther. Da alle drei Acetine in Äther löslich sind, Glycerin dagegen nicht, so zeigt sich dessen Gegenwart durch eine je nach der Menge mehr oder weniger starke Trübung der Ätherlösung an.

¹⁾ Zum Beispiel Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., S. 490 (1908).

Genauigkeit indirekter Maßanalysen.

Von besonderer Wichtigkeit gerade für indirekte Methoden ist die Kenntnis des Einflusses, den die analytischen Bestimmungsfehler auf die Genauigkeit der Resultate haben (vgl. hierzu auch I, S. 450). Nimmt man etwa im letzten Beispiel (Monoacetin + Diacetin) bei einer Einwage von $G = 1,000\text{ g}$ diese und N_1 zunächst als praktisch fehlerfrei an, N_2 dagegen mit einem Fehler von $0,1\text{ ccm}$ n-Natronlauge behaftet, so bewirkt dieser eine Verschiebung der Diacetinwerte um $0,59\%$ (absolut), der Monoacetinwerte um $0,89\%$; für die Mischung Triacetin + Diacetin entsprechend um $1,45\%$ und $1,76\%$. Wenn auch diese Fehler bei der Art der hier vorliegenden Gemische nicht sehr ins Gewicht fallen, so zeigen sie doch, daß derartige Analysen besonders exakt ausgeführt werden müssen, wenn zuverlässige Resultate erzielt werden sollen; insbesondere ist als wesentlich für die Genauigkeit der zweiten Titration zu beachten, daß die Ausführung des hier notwendigen Blindversuches sorgfältigst und in richtiger Weise geschieht¹⁾ 2). Merkwürdig geringer als soeben berechnen sich die Fehler im Falle Methylalkohol + Äthylalkohol. Unter den genannten Voraussetzungen erhält man für Methylalkohol einen Fehler von $0,16\%$, für Äthylalkohol $0,23\%$. Nimmt man hingegen N_2 als fehlerfrei, N_1 aber mit einem Fehler von $0,1\text{ ccm}$ an, so werden die Verschiebungen $0,64$ bzw. $1,38\%$. Ähnlich folgt für Kaliumtetroxalat, für welches die vollständige Prozentformel lautet: $\% \text{ Kaliumtetroxalat} = (N_2 - N_1) \frac{2,5401}{G}$, der nur geringe absolute Fehler von $0,25\%$ (N_2 um $0,1\text{ ccm}$ fehlerhaft angenommen), für Oxalsäure nach der Formel $\% \text{ Oxalsäure} = \left(\frac{4}{3} N_1 - N_2\right) \frac{1,8909}{G}$ entsprechend $0,19\%$. Man erkennt aus den Berechnungsformeln leicht, daß diese verschieden starke Beeinflussung der Resultate durch die Analysenfehler u. a. mit der Größe der konstanten Faktoren zusammenhängt, über die später noch Näheres ausgeführt werden wird.

Zweite Hauptgruppe: Zwischen den beiden Titrationen bestehen keine chemischen Beziehungen.

Alle bisher behandelten Beispiele sind dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den beiden Titrationen gemäß den ihnen zugrunde liegenden chemischen Reaktionsgleichungen bestimmte Beziehungen in Form von theoretisch berechenbaren Volumverhältnissen bestehen, mit deren Hilfe sich die beiden Gleichungen für n_x und n_y und damit für die gesuchten Stoffmengen gewinnen lassen. Im Falle Oxalsäure + Citronensäure jedoch hat sich bereits die Anwendbarkeit der hier eingeführten einheit-

¹⁾ Vgl. hierüber P. Fuchs, Chem. Ztg. 52, 737 (1928); vgl. diese Ztschrft. 92, 305 (1933). — ²⁾ P. Fuchs, Seifensieder-Ztg. 60, 382 (1933); vgl. diese Ztschrft. 102, 54 (1935).

lichen Betrachtungsweise auch dann gezeigt, wenn eine der chemischen Reaktionen zwar nicht vollständig, aber wenigstens bis zu einem definierten Endzustand abläuft. Das „Prinzip der Volumquotienten“ ist darüber hinaus jedoch weit allgemeiner und gerade besonders nützlicher Anwendung fähig in solchen Fällen, in denen zur Aufstellung der Berechnungsgleichungen überhaupt keine chemischen Zusammenhänge zwischen den beiden Titrationen zur Verfügung stehen. Es handelt sich hier um empirische Volum-Beziehungen zwischen den Titrationen, die durch genaue Festlegung der analytischen Arbeitsbedingungen exakt reproduzierbar gestaltet werden können.

a) Beide Titrationen sind verschiedener Art.

Anwendung auf Fettgemische. Aus Gründen der schon S. 314 erwähnten wechselnden Zusammensetzung der natürlichen Fette ist es nicht möglich, allgemeingültige Volumquotienten für die Berechnungsgleichungen von Fettgemischen theoretisch vor auszuberechnen. Kennt man jedoch für bestimmte Einzelfette den halogenometrischen und den rhodanometrischen „Wert“, wie die von 1 g Fett addierte Anzahl 0,1 Millival Halogen bzw. Rhodan (= verbrauchte *ccm* 0,1 n-Titrierlösung) bezeichnet werden sollen, durch den praktischen Versuch, so lassen sich empirische Volumquotienten berechnen, mit deren Hilfe man dann für Gemische aus diesen bestimmten Fetten die speziellen Berechnungsgleichungen aufstellen kann. Beispiel: Gemisch von Sesamöl (X) + Arachisöl (Y), durch indifferente Bestandteile verunreinigt.

Der halogenometrische Wert des betreffenden Sesamöles sei = 84,38 0,1 Millival, der rhodanometrische = 60,68 0,1 Millival. Für das Arachisöl seien die entsprechenden Werte = 69,34 bzw. 53,66 0,1 Millival. Aus diesen Zahlen berechnen sich die empirischen Volumquotienten $k_x = 0,71912$ und $k_y = 0,77387$, mit denen sich gemäß den allgemeinen Gleichungen (4) und (5) und den zugehörigen Titern die Berechnungsgleichungen (N_1 und N_2 auf gleiche Einwäge bezogen)

$$g \text{ Sesamöl} = 0,1675 N_1 - 0,2165 N_2$$

$$g \text{ Arachisöl} = 0,2634 N_2 - 0,1894 N_1$$

ergeben; werden N_1 und N_2 auf 1,000 g Substanz berechnet, so folgen

$$\% \text{ Sesamöl} = 16,75 N_1 - 21,65 N_2$$

$$\% \text{ Arachisöl} = 26,34 N_2 - 18,94 N_1.$$

Der Prozentgehalt an den indifferenten Verunreinigungen ergibt sich als Differenz zu 100%. Nach diesem Schema sind für andere Fettgemische die entsprechenden Gleichungen leicht aufzustellen.

b) Beide Titrationen sind gleicher Art.

Anwendungen auf Fragen der Agrikulturchemie und Gärungschemie: Die Analyse von Gemischen aus mit Wasserdampf flüchtigen, wasserlöslichen organischen Stoffen, insbesondere Fettsäuren.

1. Die Duclaux-Destillation als grundlegendes Verfahren. E. Duclaux¹⁾ hat vor etwa 67 Jahren die beim Destillieren stark verdünnter wäßriger Fettsäurelösungen (Säuregehalt bis 2%) vorliegenden Verhältnisse empirisch untersucht und analytisch ausgewertet. Er stellte fest, daß in der homologen Reihe der gesättigten Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ für jedes der ersten Glieder charakteristische Übergangsverhältnisse derart bestehen, daß beim Abdestillieren bestimmter Bruchteile der Flüssigkeit stets bestimmte Bruchteile der Säuren übergehen, unabhängig davon, welche Säurekonzentration innerhalb des angegebenen Gebietes ursprünglich vorgelegen hat. Praktisch verfuhr Duclaux so, daß er aus 110 *ccm* der verdünnten Säurelösung von bekanntem Gesamtsäuregehalt zehn Fraktionen zu je 10 *ccm* herstellte und diese einzeln titrierte. Er erhielt

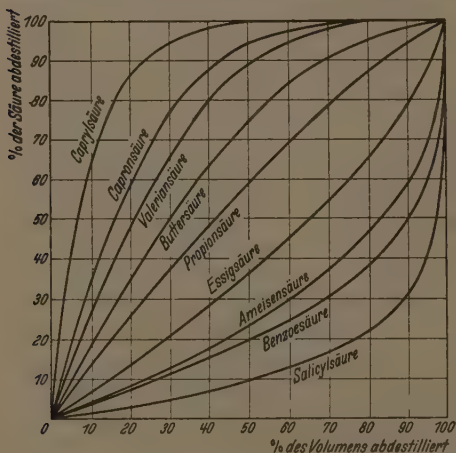


Abb. 9.

Kurven des Säureüberganges aus verdünnter wäßriger Lösung nach Knetemann.

wasserlöslichen Homologen. Die analytische Anwendung zur Ermittlung der Zusammensetzung von Säuregemischen machte Duclaux anfangs mit Hilfe besonders aufgestellter Tabellen, später auf ebenfalls umständlichem Wege durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Die Duclaux-Destillation ist von einer Reihe späterer Forscher einer eingehenden Untersuchung in theoretischer und praktischer Hinsicht unterzogen worden²⁻⁶⁾. Infolge Fehlens allgemeiner indirekt-analyt-

so für jede reine Säure eine Kurve des Säureüberganges (siehe Abb. 9), die, wie ersichtlich, für jedes Glied in einer sehr bezeichnenden Weise verläuft. Duclaux stellte ferner fest, daß bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer Säuren die Gemische sich additiv verhalten, d. h. daß die von jeder Säure übergehenden Bruchteile durch die anderen nicht beeinflusst werden. Die Untersuchungen von Duclaux erstreckten sich bis zur Valeriansäure, die Gesetzmäßigkeiten gelten aber auch für die weiteren

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 2, 289 (1874). Ann. de l'Institut. Pasteur 9, 265 (1895); vgl. diese Ztschrft. 47, 615 (1908). — ²⁾ H. D. Richmond, Analyst 42, 125, 133 (1917) u. 44, 255 (1919). — ³⁾ G. Wiegner und J.

ischer Gesichtspunkte erfolgte jedoch die analytische Auswertung der Destillationsergebnisse zu sehr von theoretischen Betrachtungen über die Verdampfungsvorgänge aus. So aufschlußreich die theoretischen Erkenntnisse auch für das Wesen dieser Vorgänge sind, so ist ihr Einsatz für die analytische Seite des Gegenstandes doch gänzlich unnötig, für die Sicherheit und Genauigkeit der Analysen sogar eher von Nachteil als förderlich. Das Bestehen der von Duclaux empirisch aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten allein genügt, um die im vorhergehenden dargelegten einfachen Prinzipien der indirekten Analyse durch Doppel- (bzw. Mehrfach-) Maßanalyse anwenden zu können.

Zur Ausführung des Verfahrens nach Duclaux muß das zu bestimmende Säuregemisch in reiner wäßriger Lösung vorliegen oder zuvor in solche gebracht werden; auf Einzelheiten darüber ist hier nicht einzugehen. Aus den Duclaux-Kurven geht hervor: Destilliert man von einer Säurelösung z. B. $\frac{1}{3}$ ihres Volumens ab, so gehen über (bestimmte Apparatur und Arbeitsweise vorausgesetzt) von der Ameisensäure: 13,8%, Essigsäure: 23,3%, Propionsäure: 40,0%, Buttersäure: 54,3%, entsprechend den Übergangsverhältnissen

0,138	0,233	0,400	0,543.
-------	-------	-------	--------

Beträgt das abdestillierte Volumen $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen, so sind die übergelassenen Säuremengen entsprechend

22,7%	36,0%	58,5%	74,0%.
-------	-------	-------	--------

Liegen nun zwei Säuren im Gemisch vor, so genügen zu ihrer Bestimmung offenbar zwei Titrationsen statt der zehn von Duclaux und anderen ausgeführten, nämlich 1. der Gesamtsäure in der zur Destillation gelangenden Lösung, 2. einer beliebigen Fraktion daraus, z. B. derjenigen, die man durch Abdestillieren des halben Volumens erhält. Zum Unterschied gegen die bisher behandelten Fälle werden hier also bei der zweiten Titration nicht die Gesamtmengen, sondern nur bestimmte, für beide Säuren verschiedene Bruchteile von ihnen erfaßt. Auf dieser zum Teil starken Verschiedenheit der betreffenden Bruchteile beruht die Möglichkeit der indirekten Bestimmung der Säuren.

Zur Destillation wird man mindestens 200 ccm der auf die erforderliche Verdünnung gebrachten Lösung anwenden, um die hier wie für alle indirekten Bestimmungen notwendige Genauigkeit der Messungen zu erreichen. Für die praktische Ausführung einer Duclaux-Analyse ist

Magasanik, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 10, 154 (1919); vgl. diese Ztschrft. 89, 392 (1932). — ⁴) L. J. Gillespie und E. H. Walters, Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 2027 (1917). — ⁵) A. Knetemann, Rec. trav. chim. Pays-Bas 47, 950 (1928); vgl. diese Ztschrft. 82, 336 (1930). — ⁶) A. I. Virtanen und L. Pulkki, Journ. Americ. Chem. Soc. 50, 3138 (1928); Ann. Acad. Sci. Fennicae, Serie A, 29, Nr. 25 (1927); vgl. diese Ztschrft. 74, 135 (1928).

ferner zu beachten, daß die Übergangsverhältnisse keine Stoffkonstanten, sondern in ihren Werten von der gerade verwendeten Apparatur und den äußeren Arbeitsbedingungen abhängig sind. Infolgedessen werden die in den Gleichungen für die Berechnung der gesuchten Säuremengen auftretenden Zahlenfaktoren je nach den Umständen verschiedene Werte annehmen und müssen daher als Apparat-Konstanten unbedingt von Fall zu Fall gesondert festgelegt werden, unter genauer Einhaltung bestimmter äußerer Arbeitsbedingungen. Wie für die Duclaux-Destillation, so gilt dies auch für andere, auf ihr beruhende und noch zu besprechende Verfahren.

Die Berechnungsgleichungen erhält man auf ganz analoge Weise, wie anfangs dargelegt worden ist. Für die Titration der Gesamtsäure gilt

$$n_x + n_y = N_1,$$

für die Titration des Destillates, das die Hälfte des Volumens der ursprünglichen Lösung betragen möge,

$$n_x' + n_y' = N_2.$$

Die Volumquotienten sind wiederum $k_x = \frac{n_x'}{n_x}$ und $k_y = \frac{n_y'}{n_y}$ und können mit Hilfe der betreffenden reinen Säuren leicht zahlenmäßig festgestellt werden (Ausführlicheres beim nachfolgenden Wiegner-Verfahren). Wie leicht einzusehen ist, stellen die Werte k_x und k_y in diesem Falle gleichzeitig auch die Übergangsverhältnisse dar. Für n_x und n_y folgen die bereits auf S. 308 abgeleiteten Formeln (4) und (5), aus denen die absoluten Säuremengen sich wieder durch Multiplikation mit den entsprechenden Titern ergeben. Auch in der neueren Literatur hat schon dieser einfache Fall eine zum Teil außerordentlich umständliche Behandlung erfahren, sowohl was die Methodik der Destillation als auch was die Berechnung anbetrifft¹⁾; mitunter findet man auch falsche Formeln mitgeteilt²⁾.

Die Anwendung der allgemeinen Grundsätze der indirekten Analyse auf das Duclauxsche und darauf basierende andere Verfahren ermöglicht aber auch, die Genauigkeit derartiger Analysen zu steigern. Eine indirekte Analyse wird nämlich im wesentlichen um so genauer ausführbar, je unterschiedlicher die gesuchten Komponenten des Gemisches sich gegenüber der gemeinsam mit ihnen vorgenommenen analytischen Operation verhalten; d. h. im vorliegenden Falle: je stärker verschieden die Übergangsverhältnisse der beiden Säuren sind. Nun ändern sich aber diese Übergangsverhältnisse und die Unterschiede zwischen ihnen mit fortschreitender Destillation kontinuierlich nach der obigen Kurvenzeichnung. Man erkennt, daß die Unterschiede zwischen den über-

¹⁾ D. Richmond, a. a. O. — G. Wiegner und J. Magasanik, a. a. O. — L. J. Gillespie und E. H. Walters, a. a. O. — A. Knetemann, a. a. O. — ²⁾ Handbuch der Pflanzenanalyse, herausgeg. v. G. Klein, II, 1. Teil, S. 406 (1932).

gegangenen Säuremengen für ein Säurepaar im allgemeinen nicht gerade bei 50% Destillat am größten, also für die Analyse am günstigsten sind. Für das in der Praxis besonders in Frage kommende Paar Buttersäure-Essigsäure ergibt sich z. B. folgendes:

Abdestilliertes Volumen %	Übergegangen		Differenz %
	von der Buttersäure %	von der Essigsäure %	
40	63,0	28,0	35,0
50	74,0	36,0	38,0
55	80,0	40,0	40,0
60	84,0	44,0	40,0
70	90,5	53,5	37,0

Im Gebiete von 55—60% Destillat werden also die günstigsten Bedingungen für die Analyse vorliegen. Wir haben oben bereits gesehen, daß die Größe der in den Berechnungsgleichungen auftretenden charakteristischen Zahlenfaktoren ein Ausdruck für die erreichbare Genauigkeit indirekter Analysen ist. Berechnet man diese Faktoren z. B. für die obigen Fälle von 50—70% Destillat, so erhält man die Gleichungen

$$\begin{array}{ll}
 50\% & \{ n_x = 2,631 N_2 - 0,947 N_1 \quad 55\% \quad \{ n_x = 2,500 N_2 - 1,000 N_1 \\
 \text{Destillat} & \{ n_y = 1,947 N_1 - 2,631 N_2 \quad \text{Destillat} & \{ n_y = 2,000 N_1 - 2,500 N_2 \\
 60\% & \{ n_x = 2,500 N_2 - 1,100 N_1 \quad 70\% \quad \{ n_x = 2,703 N_2 - 1,446 N_1 \\
 \text{Destillat} & \{ n_y = 2,100 N_1 - 2,500 N_2 \quad \text{Destillat} & \{ n_y = 2,446 N_1 - 2,703 N_2.
 \end{array}$$

Die Gleichungen für 55% Destillat sind also die günstigsten, denn hier sind die Faktoren durchschnittlich am kleinsten, ein Kennzeichen für die größere Genauigkeit dieser Analyse. Titrierfehler werden bei der zahlenmäßigen Rechnung hier weniger stark vergrößert. Beim Säurepaar Essigsäure + Propionsäure wären am günstigsten etwa 63% des Volumens abzudestillieren, wobei die Differenz in den übergegangenen Säuremengen 25% beträgt gegen 23% bei 50% Destillat. Bei Gemischen mit den Homologen von Valeriansäure aufwärts liegt das günstigste Destillat-Volumen bei 50% oder etwas darunter. Allgemein hat man also zur Erzielung möglichst genauer Ergebnisse anstatt stets bis zur Hälfte je nach dem vorliegenden Gemisch verschieden weit zu destillieren, nämlich bis zu dem Punkt, bei welchem der Unterschied in den übergegangenen relativen Komponentenmengen am größten ist (wobei aber noch zu beachten ist, daß man nicht in ein Gebiet gerät, wo zu wenig von der weniger flüchtigen Komponente übergeht).

2. Spezielle Verfahren. a) Die Wiegner-Analyse. G. Wiegner kommt das Verdienst zu, ausgehend von der ursprünglichen Duclaux-Destillation, die Grundlagen der für die Beurteilung von Gärfutter und

ähnlichem Material wichtigen schnellen Bestimmung der beim Gärungsprozeß gebildeten organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure) geschaffen zu haben¹⁾, die dann später nach verschiedenen Richtungen hin vervollkommenet worden ist. Hier interessieren nur die beiden erstgenannten flüchtigen Säuren, zu deren Bestimmung man wegen der Anwesenheit der Milchsäure (und etwaiger anderer störender Stoffe) nicht von der Titration der Gesamtsäure als erster Bestimmung ausgehen kann. Die Möglichkeit der zwei notwendigen Titrationen ist aber sehr einfach dadurch gegeben, daß man zwei Fraktionen herstellt. Wiegner unterwirft zur Bestimmung der freien flüchtigen Säuren²⁾ den wäßrigen Extrakt des Gärfutters (100 g Gärfutter, im Literkolben zu 1000 *ccm* aufgefüllt) derart einer sogar dreimaligen fraktionierten Destillation, daß 200 *ccm* des Extraktes zur Hälfte abdestilliert und (aus theoretischen Gründen) wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt werden. In jedem der drei Destillate wird mit 0,05 n-Natronlauge die Summe der übergegangenen Essigsäure und Buttersäure titriert; die Gesamtmenge der (freien) Säuren gelangt hier also niemals zur Messung. Das dritte Destillat ist nach dem Vorangegangenen unnötig, was auch in den Wiegnerschen Berechnungsformeln selbst zum Ausdruck kommt, in denen die Titrationswerte des zweiten und dritten Destillates zu einem vereinigt sind. Es handelt sich auch bei der Wiegner-Analyse um eine typische indirekte Deppel-Maßanalyse. Während Wiegner seine Formeln auf Grund besonderer, etwas umständlicher Überlegungen mit Hilfe der bei den einzelnen Destillationen jedesmal übergehenden und zurückbleibenden Säuremengen ableitet [ein Weg, den später auch J. Großfeld und F. Battay³⁾ bei Untersuchungen über die Bestimmung der Buttersäure in Lebensmitteln u. a. wieder eingeschlagen haben], geht man in Anwendung des Einheitsverfahrens einfacher wie folgt vor unter gleichzeitiger Ausnützung der Eigenart der maßanalytischen Bestimmungsweise, die es ermöglicht, Teilungen der ursprünglichen Substanzmenge sowie (was für andere Fälle in Frage kommt) Verdünnungen, Zwischenfraktionierungen und Umrechnungen sonstiger Art in einfachster Weise in die Rechnung einzubeziehen.

Aus dem Bestehen fester Übergangsverhältnisse folgt, daß für jede Einzelsäure die Summe der im zweiten und dritten Destillat befindlichen Mengen zu den im ersten Destillat befindlichen in einem festen, aus den verbrauchten Raumengen Titrierlösung berechenbaren Verhältnis steht.

¹⁾ G. Wiegner u. J. Magasanik. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 10, 154 (1919); vgl. diese Ztschrft. 89, 392 (1932). — ²⁾ Von der Gegenwart gebundener Säuren und deren Einfluß auf die Analyse sei abgesehen, da es sich hier nur um die prinzipielle Seite des Verfahrens handelt. Durch Zusatz von Schwefelsäure können sie in Freiheit gesetzt und dann zusammen mit den ursprünglichen freien Säuren bestimmt werden. — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensmittel 61, 129, 142 (1931).

Man braucht das zweite und dritte Destillat nicht einzeln (nach Wiegner), sondern kann sie gemeinsam auffangen und titrieren, wodurch die Möglichkeit von Bestimmungsfehlern eingeschränkt wird. Gegeben seien nun zunächst je 1 Liter bekannter reiner Essigsäure- bzw. Buttersäurelösung, die e Gramm Essigsäure bzw. b Gramm Buttersäure enthalten mögen. Die Mengen e und b entsprechen also den in 100 g Gärfutter enthaltenen Säuremengen. Werden je 200 ccm der Lösungen nach Wiegner destilliert, so mögen zur Titration der ersten Destillate n_e bzw. n_b ccm Titrierlösung verbraucht werden. Die in die zweiten + dritten Destillate übergehenden Säuremengen sollen n_e' bzw. n_b' ccm der Titrierlösung entsprechen. Aus diesen Angaben berechnet sich 1., daß auf Grund der Titration der ersten Destillate und bezogen auf das Gesamtvolumen jeder der ursprünglichen Lösungen von 1 Liter durch 1 ccm

der Titrierlösung angezeigt werden $\frac{e}{n_e}$ g Essigsäure bzw. $\frac{b}{n_b}$ g Buttersäure,

2. daß die Volumquotienten $k_e = \frac{n_e'}{n_e}$ bzw. $k_b = \frac{n_b'}{n_b}$ werden. Damit

sind bereits alle Größen berechnet, die für die Aufstellung der allgemeinen Gleichungen für die gesuchten prozentualen Mengen Buttersäure (X) und Essigsäure (Y) im Gärfutter nötig sind. Wir erhalten

$$n_x + n_y = N_1$$

$$k_b n_x + k_e n_y = N_2, \text{ woraus sich nach Gleichung (4)}$$

und (5) S. 309 ergeben

$$n_x = \frac{k_e}{k_e - k_b} N_1 - \frac{1}{k_e - k_b} N_2$$

$$n_y = \frac{1}{k_e - k_b} N_2 = \frac{k_e}{k_e - k_b} N_1.$$

Die absoluten Mengen der Säuren in 1 Liter Extrakt erhält man durch Multiplikation von n_x bzw. n_y mit den soeben berechneten Zahlen

$\frac{b}{n_b}$ bzw. $\frac{e}{n_e}$ zu

$$\text{Gramm Buttersäure} = n_x \frac{b}{n_b}$$

$$\text{Gramm Essigsäure} = n_y \frac{e}{n_e}$$

Da die so gefundenen Säuremengen aber die in 100 g Gärfutter enthaltenen darstellen, so ergibt die vorstehende allgemeine Ableitung direkt die Prozentgehalte des Gärfutters an den beiden Komponenten, deren allgemeine Berechnungsgleichungen demnach lauten

$$\% \text{ Buttersäure} = \left(\frac{k_e}{k_e - k_b} N_1 - \frac{1}{k_e - k_b} N_2 \right) \frac{b}{n_b} \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\% \text{ Buttersäure} = \left(\frac{1}{k_e - k_b} N_2 - \frac{k_b}{k_e - k_b} N_1 \right) \frac{e}{n_e} \quad . \quad . \quad (13)$$

Es wird hier also, worauf noch besonders aufmerksam gemacht sei, nicht mit den für die Titrierlösung (hier 0,05 n-Natronlauge) eigentlich geltenden $\frac{1}{20}$ Milliäquivalentgewichten gerechnet; vielmehr werden die Ergebnisse der ersten Titration unmittelbar zu den gesuchten Gesamtstoffmengen bzw. Prozentgehalten in Beziehung gesetzt, d. h. alle im (genau festgelegten) Arbeitsgang auftretenden Verdünnungen, Teilungen der ursprünglichen Substanzmengen usw. sind in der einen Zahl $\frac{b}{n_b}$ bzw. $\frac{e}{n_e}$

enthalten und brauchen bei der Anwendung der Formeln auf konkrete Fälle nicht mehr berücksichtigt zu werden! Die vereinfachte Ableitung (Eichung der Apparatur) benötigt außerdem weder die Übergangsverhältnisse noch die besondere Rechnung mit ihnen; man hat lediglich die für die betreffende Apparatur und etwaigen sonstigen Umstände gültigen Volumquotienten und „Titer“ festzustellen und in die obigen allgemeinen Gleichungen einzusetzen, um sofort die endgültigen Formeln zu erhalten.

Beispiel: Von einer Buttersäurelösung mit 0,400 g (= b) im Liter und einer Essigsäurelösung mit 1,000 g (= e) im Liter werden je 200 ccm nach Wiegner destilliert.

Titrationen	Für Buttersäure	Für Essigsäure
1. Destillat . . .	13,22 ccm (= n _b)	24,39 ccm (= n _e) 0,05 n-Natronlauge
2. + 3. Destillat .	4,58 „ (= n _b ')	25,28 „ (= n _e ') 0,05 n- „

Aus den Titrationen der ersten Destillate berechnen sich

$$\frac{b}{n_b} = \frac{0,400}{13,22} = 0,03026 \text{ g Buttersäure je ccm Titrierlösung und bezogen auf 1 l ursprünglichen Extrakt;}$$

$$\frac{e}{n_e} = \frac{1,000}{24,39} = 0,04101 \text{ g Essigsäure je ccm Titrierlösung und bezogen auf 1 l ursprünglichen Extrakt;}$$

$$\text{ferner wird } k_b = \frac{4,58}{13,22} = 0,3465, \quad k_e = \frac{25,28}{24,39} = 1,036.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die allgemeinen Formeln (12) und (13) ergeben sich die speziellen Endgleichungen

$$\% \text{ Buttersäure im Gärfutter} = 0,0455 N_1 - 0,0439 N_2,$$

$$\% \text{ Essigsäure im Gärfutter} = 0,0595 N_2 - 0,0206 N_1.$$

Die Gleichungen von Wiegner lauten

$$B = 2,0644 D_1 - 1,9920 (D_2 + D_3)$$

$$E = 3,9620 (D_2 + D_3) - 1,3724 D_1$$

(D₁ entspricht N₁ der hier angewendeten Bezeichnungsweise, D₂ + D₃

entspricht N_2). B und E bedeuten in diesen Gleichungen aber nicht wie hier sofort die Prozentgehalte des Gärfutters an den Säuren, sondern die in 200 *ccm* Extrakt enthaltenen Mengen, ausgedrückt in $\frac{1}{20}$ Millival. Infolgedessen müssen die so errechneten Werte erst noch mit 5 und den betreffenden $\frac{1}{20}$ Milliäquivalentgewichten multipliziert werden, um die gesuchten Prozente zu ergeben. Führt man diese Rechnungen im voraus an den Gleichungen selbst aus, so kommt man praktisch auf dieselben Zahlenfaktoren, wie sie hier abgeleitet worden sind.

β) Die Wiegnersche Methode hat verschiedentliche Abänderungen erfahren, durch die eine schärfere Bestimmung der Gärungssäuren ermöglicht wird^{1, 2}). Die Verfasser berechnen die entsprechenden Gleichungen mittels sogenannter „Übergangskonstanten“. Zur Klärung des uneinheitlichen Inhaltes dieses Begriffes sei bemerkt, daß er für die erste Destillation dem „Übergangsverhältnis“ in der hier gebrauchten Bezeichnungsweise entspricht, für die zweite Destillation dagegen zum Teil nicht (wie es bei einheitlicher Bedeutung nötig wäre) den von der im ersten Destillationsrückstand befindlichen Säure übergehenden Bruchteil bezeichnet, sondern den wiederum auf die ursprünglich vorliegende Säuremenge bezogenen Anteil, entsprechend der zuerst von Virtanen und Pulkki³) angewendeten Arbeitsweise. Auch abgesehen von dieser Uneinheitlichkeit sollte der Ausdruck „Übergangskonstante“ vermieden werden, um Verwechslungen mit der Wiegnerschen „Destillationskonstante“ vorzubeugen, die etwas gänzlich anderes bedeutet. Zutreffender wäre etwa die Benennung „Übergangswerte“. Die zweckmäßigste Gestaltung der Bestimmung von Buttersäure, Essigsäure und Milchsäure scheint bisher die Vereinigung der Methoden von W. Lepper und O. Flieg durch F. Sauer⁴) darzustellen, die wieder nur bezüglich der flüchtigen Säuren behandelt werden soll. Hiernach werden 200 *ccm* Extrakt vor der Destillation noch einer Entzuckerung unterworfen, wobei das Volumen auf 250 *ccm* steigt. Von der so verdünnten Flüssigkeit werden aus 200 *ccm* (nach Zusatz von 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure) zuerst 100 *ccm*, dann weiter ohne Zusatz von Wasser 50 *ccm* abdestilliert und mit 0,05 n-Natronlauge titriert. Infolge der Verdünnung 1:1,25 müssen die Titrationswerte vor dem Einsetzen in die Gleichungen mit 1,25 multipliziert werden, was eine etwas störende Zwischenrechnung bedeutet, die man besser vermeidet. Um auf die gesuchten, in 1 Liter Extrakt = 100 *g* Gärfutter enthaltenen Säuremengen zu kommen, sind dann die zunächst in $\frac{1}{20}$ Millival berechneten Säuren wieder mit 5 und den betreffenden $\frac{1}{20}$ Milliäquivalentgewichten zu multiplizieren.

¹) K. Gneist, Biedermanns Zentrbl. Agr.-Chem. B Tierernährung 4, 185 (1932); vgl. diese Ztschrft. 110, 61 (1937). — ²) W. Lepper, Ztschrft. f. Tierernährung u. Futtermittelkunde 1, 187 (1938). — ³) a. a. O. — ⁴) Futterbau u. Gärfutterbereitung 1, 136 (1938).

Die vereinfachte Herleitung der Berechnungsgleichungen erfolgt analog dem soeben gegebenen Beispiel. Man geht wieder von zwei reinen, bekannten Lösungen von Buttersäure und Essigsäure aus, von denen je 200 ccm genau nach Vorschrift behandelt werden. Die praktisch erhaltenen Zahlen seien z. B.

Buttersäurelösung mit 0,500 g/l, Essigsäurelösung mit 1,000 g/l.

Titrationen	Für Buttersäure	Für Essigsäure
1. Destillat .	14,30 ccm	20,24 ccm 0,05 n-Natronlauge
2. Destillat .	3,17 „	12,81 „ 0,05 n- „

Damit werden $\frac{b}{n_b} = 0,034965$, $\frac{e}{n_e} = 0,049407$; $k_b = 0,22133$, $k_e = 0,63291$,
woraus durch Einsetzen in die allgemeinen Gleichungen (12) und (13) folgen:

$$\% \text{ Buttersäure im Gärfutter} = 0,0538 N_1 - 0,0850 N_2,$$

$$\% \text{ Essigsäure im Gärfutter} = 0,1200 N_2 - 0,0266 N_1.$$

Die Gleichungen von Lepper lauten:

$$\% \text{ Buttersäure} = 0,0431 D_1 - 0,0680 D_2,$$

$$\% \text{ Essigsäure} = 0,0962 D_2 - 0,0213 D_1.$$

D_1 und D_2 bedeuten hierin die mit 1,25 multiplizierten, bei den Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter 0,05 n-Natronlauge. Die eben abgeleiteten Gleichungen benutzen in bequemerer Weise die Bürettenablesungen direkt; hierdurch erklären sich ihre im Verhältnis 1,25:1 größeren Zahlenfaktoren.

γ) Äthyl- + Butylalkohol. Es gibt auch in dieser Arbeitsgruppe mit empirischen Volumquotienten schließlich noch allgemeinere Fälle, bei denen die indirekte Bestimmung mit Hilfe chemischer Umwandlungen ermöglicht wird, d. h. wo die beiden gesuchten Stoffe aus anderen Molekülarten bestehen als die titrierten. Ein solcher Fall ist z. B. die Analyse von Äthyl-Butylalkoholgemischen, die in der Gärungstechnik auftreten und für die M. J. Johnson¹⁾ ein Untersuchungsverfahren angegeben hat. Nach diesem Verfahren werden die Gemische unter genau festgelegten Bedingungen mit Chrom-Schwefelsäure oxydiert, dann die gebildeten Säuren in zwei Fraktionen zum Teil abdestilliert und letztere mit 0,1 n-Ba(OH)₂-Lösung titriert. Auf Einzelheiten geht Johnson nicht ein; man erkennt aber, daß die beiden Alkohole zu Essigsäure

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 20 (1932); vgl. diese Ztschrft. 92, 389 (1933). — In dem Buch von H. Gnam, Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel, Stuttgart 1941, ist auf S. 324 Johnsons Formel für Äthylalkohol unrichtig angegeben.

bzw. Buttersäure oxydiert werden, so daß diese Analyse auf das Wiegner-sche Prinzip hinausläuft. Es kann hierbei dahingestellt bleiben, ob die Oxydationen glatt oder unter Nebenreaktionen verlaufen. Nach dem Vorangegangenen ist nur nötig, daß sie bei gleicher Arbeitsweise stets zum gleichen Endzustand führen, derart, daß die Mengen der gebildeten Säuren den ursprünglichen Alkoholmengen proportional sind. Daß dies der Fall ist, lassen die Zahlen von Johnson erkennen. Die von ihm für die Berechnung der Alkohole angegebenen Formeln sind aber wieder auf Grund besonderer Überlegungen abgeleitet und außerdem insofern unpraktisch, als sie die Menge des Äthylalkohols erst zu finden gestatten, nachdem diejenige des Butylalkohols zuvor berechnet worden ist.

Die zweckmäßigeren Formeln erhält man nach dem Einheitsverfahren in folgender Weise: Nach den Versuchen von Johnson entsprechen die je 1 mg ursprünglichen reinen Alkohols in die Destillate übergehenden Säuremengen in gutem Durchschnitt bei

Butylalkohol	in der 1. Fraktion	0,0980 ccm	0,1 n-Ba(OH) ₂ -Lösung,
„ „	2. „	0,0333 „	„ „ „
Äthylalkohol	„ „ 1. „	0,0758 „	0,1 n-Ba(OH) ₂ -Lösung,
„ „	2. „	0,1011 „	„ „ „

Für Butylalkohol (X) ist der Volumquotient k_b demnach = 0,3398, für Äthylalkohol (Y) k_e = 1,3338, womit durch Einsetzen in die allgemeinen Gleichungen (4) und (5) weiter folgen

$$n_x = 1,3419 N_1 - 1,0060 N_2,$$

$$n_y = 1,0060 N_2 - 0,3419 N_1.$$

Ohne daß man die Oxydationsgleichungen zu kennen braucht, werden nun die bei der ersten Titration verbrauchten Volumina Titrierlösung direkt zu den ursprünglich vorhanden gewesenen Alkoholen

in Beziehung gesetzt, und man findet $\frac{b}{n_b} = \frac{0,001}{0,098} = 0,010204 g$ Butylalkohol sowie $\frac{e}{n_e} = \frac{0,001}{0,0758} = 0,013193 g$ Äthylalkohol. Somit ergeben

sich schließlich die gesuchten Alkoholmengen zu

$$g \text{ Butylalkohol} = n_x \cdot 0,010204 = 0,01369 N_1 - 0,01027 N_2,$$

$$g \text{ Äthylalkohol} = n_y \cdot 0,013193 = 0,01327 N_2 - 0,00451 N_1.$$

Allgemeine Betrachtungen nebst Anwendungen.

1. Aus dem Vorangegangenen ergibt sich, daß man die nach dem Einheitsverfahren hergeleiteten Gleichungen stets sofort in solcher Form erhält, daß sie sämtliche durch den Analysengang bedingten Zwischenrechnungen enthalten, seien diese nun physikalisch oder chemisch begründet. Es folgt weiter, daß man (unter Beachtung des S. 325 über die Genauigkeit der vorliegenden Gruppe von Analysen Gesagten) völlige Freiheit in der Wahl von Art und Größe der zur Titration gelangenden

Fraktionen hat. Es ist gleichgültig, ob die erste Titration am ursprünglichen Material (das in diesem Falle natürlich außer den gesuchten zwei flüchtigen, direkt oder auf Umwegen titrierbaren Stoffen nichts anderes als indifferente Anteile enthalten darf) oder an einer daraus hergestellten Verdünnung oder Fraktion ausgeführt wird, ob eine oder beide Titrations an der Gesamtmenge der Lösung oder Fraktionen oder an Teilen davon ausgeführt werden; stets hat man zur Aufstellung der Berechnungsgleichungen (Eichung der Apparatur) mit bekannten reinen Lösungen der Komponenten den vorgeschriebenen Analysengang genau durchzumachen und 1. aus den unmittelbaren Titrationswerten die betreffenden Volumquotienten festzustellen, 2. den Übergang zu den gesuchten Substanzmengen mit Hilfe der aus den ersten Titrations und den ursprünglichen Mengen A und B der reinen Substanzen berechneten Zahlen $\frac{A}{n_A}$ und $\frac{B}{n_B}$ vorzunehmen. Die als Zwischenwerte auftretenden Volumengrößen n_x und n_y beziehen sich definitionsgemäß immer auf diejenige Menge und Art von Lösung, die zur ersten Titration verwendet worden ist. Ihre Umrechnung in die gesuchten Substanzmengen kann außer in Gewichtsmengen natürlich auch wieder in Raunteilen, d. h. in Kubikzentimetern Titrierlösung erfolgen. Ein derartiges Beispiel wird S. 342 besprochen.

Das eben Gesagte soll jetzt angewendet werden auf die Analyse eines Gemisches aus konz. Essigsäure und Buttersäure (z. B. Roh-Essigsäure), das durch gewisse Mengen indifferenter Stoffe verunreinigt ist. Es sei angenommen, daß nur sehr wenig von dem Gemisch vorliegt, so daß die Gesamtsäure nicht gesondert festgestellt werden kann, daß die Untersuchung nur kurze Zeit in Anspruch nehmen darf und von den Fraktionen nur Bruchteile titriert werden sollen, damit das Übrige möglichst unverändert zu weiteren Untersuchungen, z. B. über die indifferenten Verunreinigungen dienen kann. Es ist dann möglich, so vorzugehen, daß man zur Zeitersparnis aus der genügend verdünnten Lösung (z. B. etwa 1 g auf 200 ccm aufgefüllt) nur ein Destillat (100 ccm) herstellt und den Destillations-Rückstand als zweite Fraktion ansieht. Vom Destillat titriert man beispielsweise $\frac{1}{5}$, vom Rückstand $\frac{1}{10}$ (diese Teilmengen sind so gewählt, daß für die beiden Titrations höchstens etwa 33 bzw. 21 ccm 0,1 n-Natronlauge verbraucht werden). Für die prozentuale Zusammensetzung des ursprünglichen konz. Säuregemisches erhält man dann (N_1 und N_2 auf 1,000 g Substanz berechnet) die Formeln

$$\% B = 3,855 N_1 - 4,452 N_2$$

$$\% E = 6,036 N_2 - 1,128 N_1.$$

Die indifferenten Stoffe ergeben sich als Differenz zu 100%. Bemerkt sei, daß zum Rückstand natürlich auch die im Kühlerrohr usw. befindlichen

Säureteile gehören, und daß für andere Apparaturen andere als die hier zugrunde gelegten Volumquotienten ($k_b = 0,18679$, $k_o = 0,86601$) gelten werden, mit denen dann die Faktoren der obigen Gleichungen etwas andere Werte annehmen. An Stelle der Buttersäure könnte auch ein Gemisch höherer Homologen der Essigsäure von konstanter Zusammensetzung treten, wie es z. B. bei technischer Holzkalk-Essigsäure auftritt, wenn bei bestimmter Herstellungsweise von stets gleichartigem Rohmaterial (Graukalk) ausgegangen wird. Der Volumquotient k_b ist dann mit einem solchen Gemisch experimentell festzustellen. Ameisensäure kann leicht für sich bestimmt und berücksichtigt werden.

2. Wie eine vergleichende Betrachtung der für die verschiedenartigsten Fälle abgeleiteten Berechnungsformeln zeigt, lassen sich die Mengen x und y der beiden gesuchten Gemischkomponenten allgemein darstellen in der Form

$$x(y) = a_x(y) \cdot N_1 - b_x(y) \cdot N_2,$$

worin $a_x(y)$ und $b_x(y)$ für jede der indirekten Doppel-Maßanalysen charakteristische Zahlenfaktoren sind. Es zeigt sich somit auch hier wieder die gleiche Form der Resultate, wie sie früher bereits für die damals behandelten verschiedenen Ausführungsformen der indirekten Analyse zweikomponentiger Gemische (indirekte Gewichts-, Maß- oder kombinierte indirekte Analyse) durchgehend gefunden worden ist (vgl. I, S. 421, 425, 432, 440). Auf Grund dieser Feststellung läßt sich leicht prüfen, ob Formeln, die auf irgend einem anderen Wege berechnet worden sind, überhaupt richtig sein können. Die auf S. 324, Anm., erwähnte Formel lautet z. B. in der hier angewendeten Bezeichnungsweise

$$n_x = N_1 - N_2 + \frac{k_x}{k_y - k_x} N_1.$$

Man erkennt ohne weiteres, daß sie der obigen allgemeinen Form nicht entspricht und infolgedessen nicht richtig sein kann. Die allgemeinen Gleichungen (4) und (5) geben Auskunft über das Bildungsgesetz der charakteristischen Faktoren. N_2 besitzt in den Zwischengleichungen für n_x und n_y stets einen Faktor vom gleichen Zahlenwert (nur mit umgekehrten Vorzeichen in beiden Fällen), den man daher zuerst berechnet. Die Faktoren von N_1 dagegen sind in beiden Gleichungen verschieden; ihre Zahlenwerte entstehen aus dem vorigen durch Multiplikation mit k_y bzw. k_x und unterscheiden sich stets um 1,000. Die Begründung für dieses übersichtliche Verhalten wird später gegeben (S. 341). Die charakteristischen Faktoren der Berechnungsgleichungen für die Stoffe X und Y selbst folgen dann, wie oben ausführlich geschildert worden ist. Hat man ein für eine bestimmte Arbeitsvorschrift geltendes Gleichungspaar, so geben die erwähnten allgemeinen Gleichungen auch Fingerzeige für die rasche Abänderung der Zahlenkonstanten bei einfachen Änderungen des Analysenverfahrens. Will man etwa im letzten Beispiel statt des

zehnten Teiles des Rückstandes den fünften Teil titrieren, so wird der Wert N_2 auf das Doppelte ansteigen, entsprechend verdoppeln sich daher auch k_b und k_e . Die allgemeinen Gleichungen S. 309 zeigen, daß dadurch die Faktoren von N_1 ihren Wert nicht ändern, während die von N_2 auf die Hälfte reduziert werden. Die Volumquotienten und damit die Faktoren der Zwischengleichungen für n_x und n_y können mit Titrierlösungen gänzlich beliebiger, sogar unbekannter Stärke festgestellt werden. Gleichungen für absolute Stoffmengen gelten natürlich nur für bestimmte Titrierlösungen; bei Änderung der Stärke der letzteren ändern sich die betreffenden Faktoren proportional mit der Stärke der Lösungen. Durch solche Betrachtungen kann man die Berechnung neuer Gleichungen mitunter wesentlich vereinfachen.

II. Drei- und mehrkomponentige Gemische.

a) Gemische mit drei zu bestimmenden Komponenten.

Auch beim Übergang zu dreikomponentigen Gemischen und deren Untersuchung durch indirekte Dreifach-Maßanalyse ist die Anwendung des Prinzips der Volumquotienten nach dem Vorausgegangenen einfach. Für die drei Titrationen, die voneinander unabhängig sein müssen, d. h. bei denen sich das Ergebnis der einen von ihnen nicht in allgemeiner Weise aus den beiden anderen berechnen lassen darf, gilt das ohne weiteres verständliche Gleichungssystem

$$n_x + n_y + n_z = N_1 \dots \dots \dots (14)$$

$$k_x n_x + k_y n_y + k_z n_z = N_2 \dots \dots \dots (15)$$

$$k'_x n_x + k'_y n_y + k'_z n_z = N_3 \dots \dots \dots (16)$$

worin $k_x(y, z) = \frac{n'_x(y, z)}{n_x(y, z)}$ und $k'_x(y, z) = \frac{n''_x(y, z)}{n_x(y, z)}$ sind. Die Determinante dieses Systems lautet

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ k_x & k_y & k_z \\ k'_x & k'_y & k'_z \end{vmatrix}$$

und hat den Wert

$$D = (k_y k'_z - k_z k'_y) + (k_z k'_x - k_x k'_z) + (k_x k'_y - k_y k'_x).$$

Es folgen weiter als allgemeine Berechnungsgleichungen

$$n_x = \frac{k_y k'_z - k_z k'_y}{D} N_1 + \frac{k'_y - k'_z}{D} N_2 + \frac{k_z - k_y}{D} N_3 \dots (17)$$

$$n_y = \frac{k_z k'_x - k_x k'_z}{D} N_1 + \frac{k'_z - k'_x}{D} N_2 + \frac{k_x - k_z}{D} N_3 \dots (18)$$

$$n_z = \frac{k_x k'_y - k_y k'_x}{D} N_1 + \frac{k'_x - k'_y}{D} N_2 + \frac{k_y - k_x}{D} N_3 \dots (19)$$

Damit diese Gleichungen reelle Lösungen (d. h. analytische Brauchbarkeit) besitzen, darf die Determinante nicht den Wert Null annehmen. Das Eintreten des letzteren ist ein Kennzeichen dafür, daß die drei Ausgangsgleichungen nicht voneinander unabhängig waren. Mit bekannten

Volumquotienten k_x , k_y , k_z und k_x' , k_y' , k_z' werden die vor N_1 , N_2 und N_3 stehenden charakteristischen konstanten Faktoren wieder einfache Zahlen, so daß man erhält

$$n_x = a_x N_1 + b_x N_2 + c_x N_3 \quad \dots \quad (20)$$

$$n_y = a_y N_1 + b_y N_2 + c_y N_3 \quad \dots \quad (21)$$

$$n_z = a_z N_1 + b_z N_2 + c_z N_3, \quad \dots \quad (22)$$

vollkommen analog der auf S. 333 angegebenen Form von $n_x(y)$ für zweikomponentige Gemische. Die absoluten gesuchten Stoffmengen findet man wiederum durch Multiplikation von n_x , n_y und n_z mit den bei der ersten Titration von 1 *ccm* Titrierlösung angezeigten Substanzmengen.

Anwendungen.

Allgemeines. Das System dieser Gleichungen kann man zunächst zur Prüfung von anderweitig in der Literatur angegebenen Berechnungsgleichungen benutzen; man wird auch hier mitunter sowohl Unzweckmäßigkeit in der Gestaltung als auch Unrichtigkeit der Angaben feststellen¹⁾.

Analyse. 1. Eine wichtige Aufgabe der Fettanalyse besteht in der Bestimmung der ungesättigten Säuren trocknender Öle (wie Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Sojaöl u. a.), nämlich der Ölsäure (X), Linolsäure (Y) und Linolensäure (Z), die von gesättigten Fettsäuren und Unverseifbarem begleitet in diesen Ölen vorkommen. Das Unverseifbare ist nach bekannter Methode für sich zu bestimmen, danach sind die Gesamtfettsäuren zu isolieren und zu wägen. Ein Teil hiervon dient zur quantitativen Feststellung der gesättigten Säuren nach Bertram, mit dem anderen Teil kann nun zur Bestimmung der ungesättigten Säuren eine indirekte Dreifach-Maßanalyse derart ausgeführt werden, daß zu der halogenometrischen und rhodanometrischen Titration noch die acidimetrische hinzutritt. Alle Titrationswerte sind auf 1,000 *g* Gesamtfettsäuregemisch zu berechnen. Man titriert zunächst eine abgewogene Menge (*G*) der Gesamtfettsäuren mit alkoholischer 0,1 *n*-Kalilauge, darauf ebenso die nach S. H. Bertram²⁾ isolierten gesättigten Säuren (*g*). Werden für diese beiden Titrationen (umgerechnet) N_g bzw. N_g *ccm* 0,1 *n*-Kalilauge verbraucht, so gibt die Differenz $N_g - N_g$ das für die ungesättigten (einwertigen) Säuren verbrauchte Volumen 0,1 *n*-Kalilauge an, das mit N_1 bezeichnet sei. Bei der halogenometrischen Messung, deren (umgerechnetes) Ergebnis N_2 *ccm* 0,1 *n*-Titrierlösung sei, addieren die drei Säuren entsprechend der Anzahl ihrer Doppelbindungen im Molekül 1, 2 und 3 Moleküle Halogen; bei der rhodanometrischen Messung (entsprechend verbrauchtes Volumen 0,1 *n*-Rhodanlösung = N_3 *ccm*) addiert die Ölsäure 1, die Linolsäure 1 und die Linolensäure

¹⁾ Vgl. z. B. Handbuch der Pflanzenanalyse, herausgeg. von G. Klein, II, 1. Teil, S. 407 (1932). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 92, 452, (1933).

2 Moleküle Rhodan. Somit ergeben sich die Bestimmungsgleichungen

$$n_x + n_y + n_z = N_1$$

$$2 n_x + 4 n_y + 6 n_z = N_2$$

$$2 n_x + 2 n_y + 4 n_z = N_3.$$

Es folgen die Volumquotienten

$$k_x = 2, k_y = 4, k_z = 6 \text{ und } k_x' = 2, k_y' = 2, k_z' = 4,$$

so daß die Determinante D des Gleichungssystems = 4 und gemäß den allgemeinen Gleichungen (17), (18), (19)

$$n_x = N_1 - \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} N_3$$

$$n_y = N_1 + \frac{1}{2} N_2 - N_3$$

$$n_z = -N_1 + \frac{1}{2} N_3$$

werden. Die acidimetrischen Titer sind für Ölsäure 0,028226 g/ccm, für Linolsäure 0,028026 g/ccm und für Linolensäure 0,027824 g/ccm, und es folgen die sehr einfachen, zunächst für das abgeschiedene Gesamtfettsäuregemisch geltenden Endgleichungen

$$\% \text{ Ölsäure} = (N_1 - \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} N_3) \cdot 2,8226$$

$$\% \text{ Linolsäure} = (N_1 + \frac{1}{2} N_2 - N_3) \cdot 2,8026$$

$$\% \text{ Linolensäure} = (-N_1 + \frac{1}{2} N_3) \cdot 2,7824.$$

Zur Umrechnung auf die Ausgangssubstanz selbst (z. B. Leinöl) hat

man die Resultate noch mit $\frac{P}{100}$ zu multiplizieren, wenn P der prozentuale

Anteil der Gesamtfettsäuren an der Ausgangssubstanz ist. Da bei der beschriebenen Methode fünf Bestimmungen ausgeführt worden sind, nämlich 1. Wägung der Gesamtfettsäuren, 2. Wägung der gesättigten Fettsäuren, 3. drei Titrationsen der ungesättigten Säuren, so sind mit ihr fünf Bestandteile zu finden. Falls etwa das abgeschiedene Gesamtfettsäuregemisch nicht absolut rein war, sondern noch Verunreinigungen neutraler und gegen Halogen sowie Rhodan indifferenten Art enthielt, so ergibt die Summe der gefundenen Komponenten weniger als 100%, und die Differenz von 100 sind die betreffenden Verunreinigungen. Mit Hilfe der bisherigen Methode ist diese Feststellung nicht möglich. Außerdem sind die obigen (exakten) Berechnungsformeln noch wesentlich handlicher und übersichtlicher als die bisher unter Verwendung der (genauen) Jodzahlen und Rhodanzahlen abgeleiteten.

Auch die Berechnung der gewöhnlichen Ausführungsform der obigen Analyse läßt sich verbessern. Diese Arbeitsweise setzt voraus, daß das abgeschiedene Gemisch der Gesamtfettsäuren in reiner Form vorliegt, so daß das Gewicht der drei ungesättigten Säuren als Differenz $G - g$ exakt festgestellt werden kann; außerdem werden noch die halogenometrische und die rhodanometrische Messung der ungesättigten Säuren ausgeführt. Die Gewichtsbestimmung nimmt also die Stelle der obigen acidimetrischen Titration ein. In solchen Fällen ermöglicht nun der S. 314 beschriebene Weg über die Äquivalentgewichte die Vereinfachung der

gebräuchlichen Berechnung (mittels der Jod- und Rhodanzahlen) nach den dargelegten einheitlichen Gesichtspunkten. Alle Bestimmungen werden wieder auf 1 g Gesamtfettsäuren bezogen. Setzt man das Gewicht der ungesättigten Säuren 1 — g gleich u und sind die $\frac{1}{10}$ Äquivalentgewichte für die halogenometrische Messung = A_x , A_y , A_z , für die rhodanometrische = $A_{x'}$, $A_{y'}$, $A_{z'}$, so folgen die Berechnungsgleichungen (x = Ölsäure, y = Linolsäure, z = Linolensäure in 1 g Gesamtfettsäuren)

$$\begin{aligned} x + y + z &= u \\ \frac{x}{A_x} + \frac{y}{A_y} + \frac{z}{A_z} &= N_1 \\ \frac{x}{A_{x'}} + \frac{y}{A_{y'}} + \frac{z}{A_{z'}} &= N_2 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen der Werte

$$\begin{aligned} A_x &= 0,014113, A_y = 0,0070065, A_z = 0,0046373 \text{ sowie} \\ A_{x'} &= 0,014113, A_{y'} = 0,014013, A_{z'} = 0,0069560 \text{ erhält man} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x + y + z &= u \\ 70,857 x + 142,73 y + 215,62 z &= N_1 \\ 70,857 x + 71,365 y + 143,76 z &= N_2, \end{aligned}$$

woraus unter sinngemäßer Anwendung der allgemeinen Formeln (17), (18), (19) die sehr einfachen Endgleichungen folgen

$$\begin{aligned} \% \text{ Ölsäure} &= 99,284 u - 1,401 N_1 + 1,411 N_2, \\ \% \text{ Linolsäure} &= 98,608 u + 1,411 N_1 - 2,802 N_2, \\ \% \text{ Linolensäure} &= -97,890 u - 0,00983 N_1 + 1,391 N_2. \end{aligned}$$

2. Anwendung auf Agrikulturchemie und Gärungschemie. Die Notwendigkeit der Untersuchung von Dreistoffgemischen tritt fernerhin häufig bei der Duclaux-Analyse und ähnlichen Verfahren auf, und hier vor allem wurden bis in die jüngste Zeit mit unnötigem Aufwand an praktischer und rechnerischer Arbeit Resultate hergeleitet, welche die Anwendung der Prinzipien der indirekten Mehrfach-Maßanalyse fast spielend zu erhalten gestattet. Voraussetzung ist naturgemäß, wie bei allen indirekten Verfahren, daß die chemische Natur der zu bestimmenden Stoffe bekannt ist.

Beispielsweise hat H. Delitsch¹⁾ mit einer verbesserten Destillationsapparatur dreikomponentige Gemische von Fettsäuren (Ameisensäure bis Capronsäure) erfolgreich untersucht. Die Ergebnisse seiner nach dem Duclaux-Verfahren in üblicher Form erhaltenen Messungen (Titration von zehn Fraktionen zu je 10 ccm aus 100 ccm Ausgangslösung sowie der letzteren selbst) berechnet er nach einer ebenfalls sehr umständlichen, von Gillespie und Walters²⁾ herrührenden Methode. Es erübrigt sich, auf diese Methode einzugehen, die durch die indirekte Mehrfach-Maßanalyse als überholt gelten muß.

¹⁾ Vorratspflege u. Lebensmittelforschung 3, 261 (1940). — ²⁾ a. a. O.

Für drei Komponenten führt man unter der Voraussetzung, daß die Versuchslösung keine anderen als die gesuchten Säuren enthält, die drei notwendigen und ausreichenden Titrationen beispielsweise aus 1. an einer festgelegten Menge der Versuchslösung selbst, 2. an einer Fraktion, die man durch Abdestillieren von 50% herstellt, und 3. an einer zweiten Fraktion von weiteren 40% (Titrationswerte = N_1 , N_2 , N_3 ccm der verwendeten Titrierlösung). Es braucht kaum besonders betont zu werden, daß durch die Titration weniger großer Fraktionen an Stelle vieler kleiner die Analyse an Sicherheit und Genauigkeit gewinnt. Die Volumquotienten k_x , k_y , k_z stellt man wieder durch den praktischen Versuch fest, indem man die in Frage kommenden drei reinen Säuren nach der betreffenden Analysenvorschrift destilliert und dann rechnet, wie es bei der Wiegner-Analyse für zwei Komponenten beschrieben worden ist. Für durchgeführte Duclaux-Analysen, wie die Versuche von Delitsch, sind sie auch leicht aus den betreffenden, auf die reinen Säuren bezüglichen Zahlenangaben zu berechnen.

a) Für Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure ergeben sich die bei Destillation aus der Apparatur von Delitsch und der oben genannten Arbeitsweise von den reinen Säuren übergehenden Anteile für die 1. Fraktion zu 32,6% der Essigsäure, 60,3% der Propionsäure, 81,4% der Buttersäure;
 „ „ 2. „ „ 41,2% der Essigsäure, 33,6% der Propionsäure, 17,8% der Buttersäure.

Die Volumquotienten sind demnach (wenn N_1 beispielsweise für die zur Destillation gelangende Menge der Versuchslösung gilt) = 0,326, 0,603, 0,814 usw., und es folgen die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned} n_e + n_p + n_b &= N_1, \\ 0,326 n_e + 0,603 n_p + 0,814 n_b &= N_2, \\ 0,412 n_e + 0,336 n_p + 0,178 n_b &= N_3. \end{aligned}$$

D berechnet sich aus den Volumquotienten zu = 0,0277, und man erhält nach den allgemeinen Gleichungen (17), (18), (19) als endgültige Berechnungsgleichungen für die Anteile der drei Säuren (ausgedrückt in Kubikzentimetern der Titrierlösung)

$$\begin{aligned} n_e &= 6,000 N_1 - 5,704 N_2 - 7,617 N_3, \\ n_p &= -10,010 N_1 + 8,447 N_2 + 17,620 N_3, \\ n_b &= 5,016 N_1 - 2,744 N_2 - 10,000 N_3. \end{aligned}$$

Anwendung. Modellversuch Nr. 4 von Delitsch. Die Versuchslösung enthielt in den zur Destillation gelangenden 100 ccm 2,90 $\frac{1}{10}$ Millival Essigsäure, 10,20 $\frac{1}{10}$ Millival Propionsäure, 22,00 $\frac{1}{10}$ Millival Buttersäure, zusammen 35,10 $\frac{1}{10}$ Millival, entsprechend ebensoviel ccm 0,1 n-Natronlauge = N_1 . Nach den Einzeltitrationen der zehn Fraktionen des Gemisches gingen in das erste Destillat (= 50 ccm) 71,1%, in das zweite Destillat (= weitere 40 ccm) 25,1% der Gesamtsäure. Es ist

also $N_2 = 24,96 \text{ ccm}$ 0,1 n-Natronlauge, $N_3 = 8,81 \text{ ccm}$ 0,1 n-Natronlauge (diese Werte würden in der Praxis direkt titriert werden). Durch Einsetzen in die Berechnungsgleichungen folgen

$$\begin{aligned} n_e &= 210,6 - 139,1 - 67,1 = 4,40 \text{ ccm 0,1 n-Natronlauge statt } 2,90 \text{ ccm} \\ n_p &= -351,4 + 210,8 + 155,2 = 14,60 \text{ „ 0,1 „ „ 10,20 „} \\ n_b &= 176,0 - 68,5 - 88,1 = 19,40 \text{ „ 0,1 „ „ 22,00 „} \\ &\text{zusammen } 38,40 \text{ ccm} \qquad \qquad \qquad 35,10 \text{ ccm} \end{aligned}$$

Delitsch hat seine Analysenergebnisse auf die angewendete Gesamtmenge von $35,10 \frac{1}{10}$ Millival umgerechnet, was an sich nicht zulässig ist, weil dadurch der Einblick in die wirklich erreichte Genauigkeit der Bestimmung verloren geht. Um einen Vergleich mit seinen Zahlen zu ermöglichen, soll es jedoch auch hier geschehen; man erhält dann:

	Einheitsverfahren $\frac{1}{10}$ Millival	Wirklich vorliegend	Delitsch
Essigsäure	4,02	2,90	1,11
Propionsäure	13,35	10,20	14,65
Buttersäure	17,73	22,00	19,34

Die nach dem Einheitsverfahren erhaltenen Säuremengen liegen bei dieser Analyse im ganzen genommen näher an den tatsächlich vorhandenen als die nach Gillespie und Walters berechneten; bei Analyse Nr. 3 von Delitsch liegen sie ein wenig weiter davon entfernt.

β) Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. O. Flieg¹⁾ hat kürzlich ein Verfahren zur Bestimmung von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure in Gärfutter angegeben. Danach werden 400 ccm Gärfutterextrakt (1:10) entzuckert und auf 500 ccm aufgefüllt. Von 400 ccm dieser (filtrierten) Flüssigkeit werden 300 ccm abdestilliert, wobei, was für die Aufstellung der Berechnungsgleichungen besonders festgestellt werden muß, beispielsweise 44,58% der Ameisensäure, 64,10% der Essigsäure und 96,06% der Buttersäure übergehen. Von diesem Vordestillat werden sodann für die eigentliche Analyse 200 ccm zur Herstellung von zwei weiteren Fraktionen zu 50 und 100 ccm verwendet, die titriert werden; in 80 ccm des Restes wird die Gesamtsäure titriert und auf 200 ccm Vordestillat umgerechnet. Mit Hilfe der für die beiden letzten Destillate geltenden Übergangswerte werden Zwischengleichungen aufgestellt, die unter Berücksichtigung der erfolgten Verdünnungen und Teilungen sowie der Übergangswerte der Vordestillation schließlich die Gleichungen für die Prozentgehalte des Gärfutters an den drei flüchtigen Säuren liefern.

¹⁾ Ztschrft. f. Tierernährung u. Futtermittelkunde 3, 53 (1939).

Zur vereinfachten Herleitung und Verbesserung der Gleichungen (Eichung der Apparatur) nach dem Einheitsverfahren behandelt man Lösungen bekannten Gehaltes an den drei reinen Säuren, z. B. eine Ameisensäurelösung mit 1,1500 g/l, eine Essigsäurelösung mit 1,500 g/l und eine Buttersäurelösung mit 1,100 g/l nach der Fliegsschen Vorschrift. Man wird dann für je 80 ccm der Vordestillate und die aus je 200 ccm von ihnen hergestellten je zwei Fraktionen bei Benutzung des Apparates von W. Lepper¹⁾ z. B. folgende Titrationswerte finden:

	Ameisen- säure	Essig- säure	Buttersäure
Für 80 ccm Vordestillat	19,02	27,35	20,48 ccm 0,05 n-Natronlauge
„ die 1. Fraktion . .	5,30	12,47	24,20 „ 0,05 „
„ „ 2. „ . . .	16,47	31,12	24,80 „ 0,05 „

Aus den Werten für die Vordestillate folgen zunächst die von 1 ccm Titrierlösung angezeigten, auf 1 Liter ursprüngliche Säurelösung (Extrakt) bezogenen absoluten Säuremengen (= den entsprechenden Prozenten im Gärfutter) direkt und sehr einfach zu

$$\frac{1,1500}{19,02} = 0,0605\% \text{ Ameisensäure, } \frac{1,500}{27,35} = 0,0548\% \text{ Essigsäure,}$$

$$\frac{1,100}{20,48} = 0,0537\% \text{ Buttersäure.}$$

Nach bisheriger Arbeitsweise hätte man auf Grund der erfolgten Verdünnungen, Teilungen und des besonders festzustellenden Säureübergangs bei der Vordestillation z. B. für Essigsäure zu rechnen (ausgehend von 200 ccm Vordestillat)

$$1 \text{ ccm } 0,05 \text{ n-Natronlauge} = \frac{60}{20\,000} \cdot \frac{1000}{400} \cdot \frac{5}{4} \cdot \frac{100}{64,1} \cdot \frac{3}{2} = 0,0219 \text{ g im Liter}$$

bzw. % Essigsäure im Gärfutter; entsprechend mit anderen Übergangswerten und Molekulargewichten für die beiden anderen Säuren.

Die Volumquotienten ergeben sich aus den Titrationsen zu

$$k_a = 0,2787, k_e = 0,4559, k_b = 1,1816,$$

$$k_a' = 0,8659, k_e' = 1,1378, k_b' = 1,2109,$$

und man erhält als Berechnungsgleichungen

$$\% \text{ Ameisensäure} = (4,293 N_1 + 0,395 N_2 - 3,931 N_3) \cdot 0,0605,$$

$$\% \text{ Essigsäure} = (-3,713 N_1 - 1,870 N_2 + 4,891 N_3) \cdot 0,0548,$$

$$\% \text{ Buttersäure} = (0,421 N_1 + 1,475 N_2 - 0,960 N_3) \cdot 0,0537.$$

Nach dem für die Praxis natürlich angebrachten Ausmultiplizieren der Klammerausdrücke (das hier absichtlich unterlassen worden ist)

¹⁾ Landw. Versuchsstationen 117, 113 (1933); vgl. diese Ztschrft. 110, 64 (1937).

gehen diese Gleichungen, in anderer Bezeichnungsweise, in ganz ähnliche wie die von Flieg gewonnenen über, deren charakteristische Faktoren ziemlich hohe Werte besitzen (die hier abgeleiteten Faktoren von N_1 sind 2,5mal so groß wie dort, weil N_1 hier unmittelbar das für 80 *ccm* Vordestillat titrierte Volumen bedeutet). Flieg glaubt annehmen zu müssen, daß günstigere Berechnungsgleichungen durch Variation der Destillationsbedingungen nicht zu erhalten wären. Die sinngemäße Anwendung der Ausführungen auf S. 334 über die Abänderung der Faktoren gibt aber doch die Möglichkeit hierzu. Die größten Faktoren stehen bei N_3 ; es ist daher nichts weiter nötig, als das letzte Destillat größer als 100 *ccm* zu machen, z. B. = 120 *ccm*. Dadurch geht mehr von den Säuren in dieses Destillat, es wächst der Titrationswert N_3 , und die mit ihm verbundenen Zahlenfaktoren müssen entsprechend abnehmen. Da die Volumquotienten $k_x'(y, z)$ größer geworden sind, ändert sich aber auch der Zahlenwert der Determinante des Gleichungssystems; er steigt ebenfalls an, so daß schließlich auch alle übrigen Faktoren der Gleichungen im allgemeinen kleiner werden. Mit Hilfe der Duclaux-Kurven läßt sich leicht berechnen, welche Werte die Faktoren in den Klammern annehmen, wenn das letzte Destillat auf 120 *ccm* vergrößert wird. Unter Vernachlässigung des Einflusses, den die nach Flieg vor der Destillation zugesetzte Schwefelsäure hat, findet man die runden Werte

4,17	— 0,22	— 3,11
— 3,56	— 1,12	3,87
0,39	1,33	— 0,76,

die alle deutlich kleiner sind als die oben angeführten. Für den praktischen Gebrauch müssen diese Faktoren natürlich durch den Versuch exakt festgelegt werden (sie werden infolge der Gegenwart der Schwefelsäure voraussichtlich noch niedriger ausfallen). Auf weitere Möglichkeiten ihrer günstigen Gestaltung soll hier nicht eingegangen werden.

Es ist sehr wertvoll, daß man nach erfolgter Berechnung der charakteristischen Zahlenfaktoren in dem betreffenden Gleichungssystem selbst ein Mittel zur einfachen und schnellen Kontrolle der Zahlenrechnung besitzt, nämlich auf Grund der Beziehung $n_x + n_y + n_z = N_1$. Addiert man also die Gleichungen für n_x , n_y und n_z , so muß die rechte Seite = N_1 werden, d. h., es muß die Summe der bei N_1 stehenden Faktoren genau 1,000, die Summe der bei N_2 sowie der bei N_3 stehenden = Null werden, wie es in der Tat in den obigen und den späteren Beispielen der Fall ist. Entsprechendes gilt wie allgemein auch für die bei zweikomponentigen Mischungen auftretenden Zahlenfaktoren. Wie leicht ersichtlich, erklären sich hieraus die auf S. 333 erwähnten zahlenmäßigen Beziehungen zwischen diesen Faktoren.

b) Vierkomponentige Gemische.

Je mehr (mit Wasserdampf flüchtige) Komponenten sich im Gemisch befinden, in um so mehr Fraktionen muß die Versuchslösung zerlegt werden, damit die genügende Anzahl von Bestimmungsgleichungen erhalten wird, um so weniger groß können infolgedessen aber innerhalb jeder der Fraktionen die Unterschiede zwischen den Volumquotienten für die einzelnen Komponenten sein, da sich der Übergang vorwiegend gemäß den in der ersten (linken) Hälfte der Abbildung 9 (S. 322) vorliegenden Verhältnissen abspielt. Sind z. B. vier Komponenten anwesend und würde man aus 200 *ccm* drei Fraktionen von je 50 *ccm* herstellen, so betrüge das Volumen des ersten Destillates $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen, das des zweiten Destillates $\frac{1}{3}$ des ersten Rückstandes und erst das des dritten Destillates wäre $= \frac{1}{2}$ des zweiten Rückstandes. Die Zahlenfaktoren der Berechnungsgleichungen würden daher besonders groß und damit die Genauigkeit einer solchen indirekten Bestimmung aus rein arithmetischen Gründen sehr gering werden. Trotzdem ist es unter gewissen Voraussetzungen möglich, auch vierkomponentige Gemische noch gut indirekt zu analysieren und mit Hilfe des Prinzipes der Volumquotienten vereinfacht zu berechnen (abgesehen von dem Fall, daß eine der Komponenten leicht direkt für sich bestimmt werden kann). Die notwendige Voraussetzung ist, daß es gelingt, in definierter Weise aus dem Gemisch zwei Teilfraktionen abzuscheiden, deren jede nur noch drei Komponenten enthält (die natürlich in beiden Fraktionen nicht die gleichen sein dürfen).

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

Ein solches, auf die beträchtlich verschiedene Flüchtigkeit von Ameisensäure und Buttersäure mit Wasserdampf sich gründendes Verfahren hat Delitsch¹⁾ bei der Duclaux-Analyse von Gemischen aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure angewendet, indem er aus 100 *ccm* der Prüflösung in einer Vorfraktionierung zunächst 10 *ccm* abdestilliert, die weiterverarbeitet werden; die nächsten übergehenden 80 *ccm* verwendet man nicht für die Analyse, sondern erst wieder den 10 *ccm* betragenden Rückstand. Die erste Fraktion enthält außer bestimmten Anteilen (vgl. die Originalarbeit) der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nur 2,1% der Ameisensäure, die vernachlässigt werden. Im Rückstand finden sich außer bestimmten Anteilen der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure nur 0,8% der Buttersäure, die ebenfalls vernachlässigt werden. Diese beiden Fraktionen mit je nur drei Säuren werden sodann auf je 125 *ccm* gebracht, 25 *ccm* hiervon direkt titriert, 100 *ccm* der eigentlichen Duclaux-Analyse (Hauptfraktionierung) unterworfen, worauf nach den bereits erwähnten um-

¹⁾ a. a. O.

ständlichen Formeln von Gillespie und Walters zunächst die verhältnismäßigen Mengen der einzelnen Säuren berechnet und schließlich durch eine weitere, umfangreiche Proportionsrechnung die absoluten Mengen der Säuren erhalten werden. Auf die Herleitung der einfachen Berechnungsgleichungen nach dem Einheitsverfahren kann hier verzichtet werden, es sollen nur an den Gleichungen selbst weitere Vorteile des Verfahrens dargelegt werden, die sich in solchen komplizierten Fällen ergeben. Die nachstehenden Gleichungen geben direkt die in 100 *ccm* der Ausgangslösung enthaltenen Säuremengen, ausgedrückt in $\frac{1}{10}$ Millival (*ccm* 0,1 n-Titrierlösung) an; sie berücksichtigen sämtliche bei der Arbeitsweise von Delitsch auftretenden Einzeloperationen, so daß lediglich die an der Bürette direkt abgelesenen Kubikzentimeter 0,1 n-Titrierlösung eingesetzt zu werden brauchen. Sie gelten für den Fall, daß 25 *ccm* der wie oben beschrieben hergestellten verdünnten Lösungen der ersten Fraktion bzw. des Rückstandes der Vorfraktionierung direkt titriert werden (N_1) und als erste Fraktion der Hauptfraktionierung 50 *ccm*, als zweite Fraktion weitere 40 *ccm* abdestilliert werden (Titrationswerte N_2 und N_3).

Die Gleichungen lauten

a) für die Hauptfraktionierung der „ersten Fraktion“ (enthaltend Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure)

$$n_a = 558,9 N_1 - 132,7 N_2 - 177,9 N_3$$

$$n_p = -359,4 N_1 + 75,80 N_2 + 158,1 N_3$$

$$n_b = 95,98 N_1 - 13,16 N_2 - 47,83 N_3$$

b) für die Hauptfraktionierung des „Rückstandes“ (enthaltend Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure)

$$n_a = 28,07 N_1 - 3,846 N_2 - 13,99 N_3$$

$$n_e = -52,04 N_1 - 4,427 N_2 + 46,66 N_3$$

$$n_p = 54,28 N_1 + 53,53 N_2 - 75,25 N_3$$

Beide Gleichungssysteme müßten theoretisch für Essigsäure und Propionsäure die gleichen Werte ergeben. In der Praxis ist dies bei der Empfindlichkeit der Rechnung gegenüber Titrations- und anderen Arbeitsfehlern naturgemäß nicht zu erwarten. Die Betrachtung der in beiden Systemen auftretenden Zahlenfaktoren läßt ohne weiteres erkennen, daß die aus dem Rückstand berechneten Werte zuverlässiger sind, da hier die bei weitem kleineren Faktoren auftreten. Man wird daher aus dem ersten Gleichungssystem nur die Buttersäure berechnen, die übrigen Komponenten aber aus dem zweiten System, und damit die größtmögliche Genauigkeit der Analyse erreicht haben. Die Gleichungen von Gillespie und Walters gestatten eine solche Vorhersage nicht. Die Größe der Zahlenfaktoren verlangt äußerste Genauigkeit aller Bestimmungen. Da es sich, wie das nachfolgende Beispiel zeigt, nur um

sehr kleine Titrationswerte handelt, muß mit der Mikrobürette gearbeitet werden.

Auf die Analyse Nr. 5 (Modellversuch) von Delitsch angewendet, ergibt sich folgendes.

100 ccm der zur Untersuchung gelangenden Lösung enthielten

2,20 $\frac{1}{10}$ Millival Ameisensäure

14,40 „ Essigsäure

5,10 „ Propionsäure

22,00 „ Buttersäure

43,70 $\frac{1}{10}$ Millival.

Die Titrationswerte für die (verdünnte) „erste Fraktion“ sind (berechnet aus den Zahlenangaben von Delitsch)

$N_1 = 1,451$ ccm, $N_2 = 4,197$ ccm, $N_3 = 1,370$ ccm 0,1 n-Natronlauge, womit die Buttersäure aus Gleichungssystem a) sich zu

$$n_b = 95,98 \cdot 1,451 - 13,16 \cdot 4,197 - 47,83 \cdot 1,370 = 18,49$$

statt 22,00 $\frac{1}{10}$ Millival ergibt.

Für den (verdünnten) „Rückstand“ sind die entsprechenden Werte

$N_1 = 1,057$ ccm, $N_2 = 1,306$ ccm, $N_3 = 1,586$ ccm 0,1 n-Natronlauge, und es folgen aus Gleichungssystem b) für Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure

$$n_a = 28,07 \cdot 1,057 - 3,846 \cdot 1,306 - 13,99 \cdot 1,586 = 2,47$$

statt 2,20 $\frac{1}{10}$ Millival

$$n_e = -52,04 \cdot 1,705 - 4,427 \cdot 1,306 + 46,66 \cdot 1,586 = 13,22$$

statt 14,40 $\frac{1}{10}$ Millival

$$n_p = 54,28 \cdot 1,057 + 53,53 \cdot 1,306 - 75,25 \cdot 1,586 = 7,95$$

statt 5,10 $\frac{1}{10}$ Millival.

Ein Vergleich mit den von Delitsch nach Gillespie und Walters erhaltenen Resultaten zeigt folgendes Bild:

	Einheitsverfahren		Wirklich vorliegend	Delitsch nach Gillespie und Walters
	Original	umgerechnet		
Ameisensäure .	2,88	2,96	2,20	2,67 $\frac{1}{10}$ Millival
Essigsäure . .	13,22	13,58	14,40	12,29 „
Propionsäure .	7,95	8,16	5,10	10,58 „
Buttersäure . .	18,49	19,00	22,00	18,16 „
	42,54	43,70	43,70	43,70 $\frac{1}{10}$ Millival

Wiederum kommen die nach dem Einheitsverfahren berechneten Säuremengen den wirklich vorliegenden merklich näher als die nach Gillespie und Walters mit einem Vielfachen an praktischer und rechnerischer Arbeit erhaltenen.

Die Möglichkeit indirekter Mehrfach-Maßanalysen mit Hilfe der fraktionierten Destillation ist jedoch keineswegs auf die hier ausschließlich behandelte Stoffgruppe der Säuren beschränkt, sondern besteht prinzipiell für alle löslichen Stoffe, die mit Wasser- (oder anderen) Dämpfen flüchtig sind und sich im Destillat auf irgendeine Weise titrieren lassen. So haben z. B. Virtanen und Pulkki¹⁾ Versuche mit Aminen, Phenolen, Alkoholen und Aldehyden angestellt, die aussichtsreich erscheinen. Neue Gesichtspunkte allgemeiner Art ergeben sich [abgesehen von einigen weiteren Angaben über eine gewisse, schon von Richmond¹⁾ festgestellte Konzentrationsabhängigkeit der Übergangswerte] aus den Versuchen indessen nicht, so daß auf Einzelheiten hier nicht eingegangen zu werden braucht.

E. Indirekte Analyse durch Ausschüttelung.

Es ist gleichgültig, ob man die zur Titration gelangenden Bruchteile der gesuchten Komponenten durch fraktionierte Destillation oder auf irgendeine andere Weise aus dem zu untersuchenden Gemisch gewinnt, z. B. durch Ausschüttelung. Über diese soll in allgemeinen Grundzügen hier noch einiges ausgeführt werden. Den „Übergangswerten“ würden „Ausschüttelungswerte“ entsprechen, die man für die Analyse aber ebenfalls nicht zu kennen braucht. Das Prinzip der Volumquotienten ermöglicht auch hier eine wesentliche Vereinfachung sowohl der praktischen als auch der rechnerischen Arbeit gegenüber bisher vorgeschlagenen, auf die Verwendung der „Teilungskoeffizienten“ oder auf bestimmte Stärke eingestellter Untersuchungslösungen gegründeten Verfahren^{2, 3)}. Die Kenntnis der Teilungskoeffizienten und bestimmte Einstellung der Lösungen werden unnötig.

Für die Bestimmung von n -Komponenten schüttelt man die Untersuchungslösung mit einem geeigneten Lösungsmittel in bestimmtem Verhältnis (z. B. 2:1) n mal aus und titriert geeignete, festgelegte Volumina (z. B. 25 *ccm*) der neuen Phase. Liegen außer den gesuchten Komponenten nur indifferente Stoffe vor, so genügen ($n - 1$) Ausschüttelungen und die Titration entweder der ursprünglichen Lösung oder des Ausschüttelungsrückstandes. Die Volumquotienten zur Aufstellung der Berechnungsgleichungen werden wieder mit Hilfe von bekannten Lösungen der reinen Komponenten ermittelt. Bei diesem einfachen Verfahren entfällt auch die Notwendigkeit der Verwendung reiner Lösungsmittel, soweit die Verunreinigungen bei den Titrationen sich indifferent verhalten; denn die Volumquotienten werden ja mit dem betreffenden Lösungsmittel jeweils festgestellt. Ebenso wenig spielen die bei nicht völlig ineinander

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ W. U. Behrens, diese Ztschrft. 69, 97 (1926). —

³⁾ C. H. Werkman, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 302 (1930); vgl. diese Ztschrft. 84, 202 (1931).

unlöslichen Lösungsmitteln auftretenden gegenseitigen Volumänderungen eine Rolle. Auf etwaige Konzentrationsabhängigkeit der Volumquotienten in dem in Frage kommenden Gebiet ist natürlich zu achten, desgleichen auf die Innehaltung bestimmter, gleichmäßiger Temperatur- und sonstiger Versuchsbedingungen.

Beispiel: Essigsäure (Y) + Buttersäure (X).

Verfahren: 100 *ccm* der wäßrigen Säurelösung werden mit 50 *ccm* gewöhnlichem, nicht besonders getrocknetem Äther ausgeschüttelt; je 25 *ccm* der ursprünglichen Lösung sowie der Ätherschicht werden mit Natronlauge titriert. Versuchstemperatur 20°.

Für reine Essigsäure seien die Titrationswerte $= n_e$ und n_e' ; $k_e = \frac{n_e'}{n_e}$ sei beispielsweise $= 0,3550$. Für reine Buttersäure seien die entsprechenden Werte $= n_b$ bzw. n_b' , und $k_b = \frac{n_b'}{n_b}$ sei $= 1,7600$. Nach den allgemeinen Formeln (4) und (5) erhält man dann für Gemische beider Säuren, wenn man noch mit $\frac{100}{25}$ multipliziert, die besonderen Berechnungsformeln

$$n_x = 2,847 N_2 - 1,011 N_1$$

$$n_y = 5,011 N_1 - 2,847 N_2,$$

worin n_x und n_y die in Kubikzentimeter der gerade verwendeten Titrierlage ausgedrückten, in 100 *ccm* der ursprünglichen Säurelösung enthaltenen Mengen Buttersäure und Essigsäure bedeuten; ihre absoluten Mengen folgen mit Hilfe der betreffenden Titer.

Nach diesem Beispiel kann das Verfahren auch leicht auf Gemische von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure angewendet werden, in denen nach dem Vorgehen von O. L. Osburn, H. G. Wood und C. H. Werkman¹⁾ die Ameisensäure für sich bestimmt und außerdem eine Ausschüttelung mit Äther vorgenommen wird.

Von besonderem Vorteil kann die Benutzung von zwei (oder mehr) verschiedenen Ausschüttelungsmitteln sein, die man so wählt, daß der Teilungskoeffizient bei Anwendung des einen für den Stoff X möglichst hoch, für den Stoff Y aber niedrig liegt, während das andere sich umgekehrt verhält. Man schüttelt zwei Proben nebeneinander, unter Umständen auch eine Probe nacheinander mit den beiden Lösungsmitteln aus und erhält auf diese Weise besonders stark verschiedene Volumquotienten für die Bestimmungsgleichungen, damit aber erhöhte Genauigkeit der Analyse. Je mehr die Volumquotienten sich voneinander unterscheiden, um so mehr nähert sich die indirekte Analyse dem Grenzfall der direkten Trennung der Komponenten. Die Ausdehnung auf mehr

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 247 (1933); vgl. diese Ztschrft. **106**, 308 (1936).

als zwei Komponenten hätte gleichfalls analog dem bei der Destillationsanalyse oben befolgten Vorgehen zu erfolgen.

In der hier beschriebenen Form, auf der Grundlage der indirekten Mehrfach-Maßanalyse, dürften dem bequemerem und, rein theoretisch gesehen, leistungsfähigeren Ausschüttelungsverfahren günstigere Aussichten und Entwicklungsmöglichkeiten gegeben sein als in der bisherigen. Mit seiner Hilfe wäre die vereinfachte Analyse von Gemischen aus flüchtigen und nichtflüchtigen Stoffen möglich, unter Umständen etwa die Bestimmung der Gesamtheit der Säuren im Gärfutter, vornehmlich Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure, oder der Säuren des Weines u. a. m. Gerade in solchen Fällen dürfte die Anwendung mehrerer Ausschüttelungsmittel nebeneinander erfolgreich ersprechend sein.

Über Piperazinbestimmung.

III. Mitteilung¹⁾.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 15. Februar 1941.]

In früheren Mitteilungen¹⁾ befaßte ich mich mit der Bestimmung des Piperazins in Gegenwart von Hexamethylenetetramin und von Stoffen, die man gewöhnlich in den handelsüblichen Brausepulvern vorfindet, wie Citronen- und Weinsäure, Natriumbicarbonat und Saccharose.

Zu solchen Bestimmungen wurde das Piperazin mit Silicowolframsäure gefällt oder (als Additionsverbindung) mit Schwefelkohlenstoff, wie ich schon zum Nachweis²⁾ und zur Bestimmung³⁾ des letzteren vorgeschlagen hatte. Auch berichtete ich über Versuche zur Piperazinbestimmung durch Styphninsäure und mit Hilfe des Dragendorff-Reagens nach Angabe von D. S. Pratt und C. O. Young⁴⁾.

Nun möchte ich eine Bestimmungsmethode für Piperazin in Form von Oxalat ($C_4H_{10}N_2 \cdot 2 C_2H_2O_4$) mitteilen, die sich darauf gründet, daß die genannte Verbindung [die nach den Beobachtungen von A. P. N. Franchimont und E. Kramer⁵⁾ in siedendem Wasser löslich, in kaltem Wasser schwer löslich ist] in 95%igem Alkohol praktisch unlöslich ist. Wenn man daher mit einer 95%igen alkoholischen Lösung arbeitet, kann das Piperazin als Oxalat quantitativ gefällt, gesammelt, bei 100–105° getrocknet und gewogen werden.

¹⁾ I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **117**, 25 (1939). — II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **119**, 118 (1940). — ²⁾ Diese Ztschrft. **115**, 257 (1938/39). —

³⁾ Annali Chim. appl. **29**, 196 (1939); vgl. diese Ztschrft. **119**, 119 (1940). —

⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 1428 (1918); vgl. diese Ztschrft. **119**, 118 (1940). — ⁵⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**, 40, 68 (1912).

Durch seine Unlöslichkeit in 95%igem Alkohol unterscheidet sich das Piperazin-Oxalat vom Piperazinsalz der Salicylsäure und der Chininsäure, die löslich sind, und die erwähnte Methode ermöglicht aus diesem Grunde die Piperazinbestimmung in Präparaten, die es in Form des Salzes der Salicyl- oder der Chininsäure enthalten. Das Hexamethylen-tetramin hingegen ergibt mit Oxalsäure in alkoholischer Lösung einen unlöslichen Niederschlag und seine Gegenwart macht deshalb die Methode unbrauchbar.

Es ist dabei zu bemerken, daß zur quantitativen Abscheidung des Piperazins als Oxalat eine gewisse Zeit erforderlich ist, die nach den vorgenommenen Untersuchungen 8—10 Stunden beträgt.

Was die Genauigkeit anbelangt, so erhält man nach dem Verfahren befriedigende Ergebnisse, wie dies aus nachstehenden Angaben hervorgeht, worin die mit der genannten Methode erzielten Werte mit den durch Titration gefundenen Zahlen verglichen werden:

Durch Titration	Durch Wägung als Oxalat
<i>g</i>	<i>g</i>
0,0215	0,0222
0,0443	0,0448
0,0438	0,0439
0,0640	0,0637

Zur Bestimmung kann man wie folgt verfahren:

Zu 10 *ccm* Piperazininlösung in 95%igem Alkohol fügt man 10 *ccm* einer 5%igen Oxalsäurelösung in 95%igem Alkohol hinzu und läßt 8—10 Stdn. stehen; dann sammelt man den Niederschlag, wäscht ihn mehrmals mit 95%igem Alkohol, trocknet ihn bei 100—105° und wägt ihn.

Catania (Italien), Institut für Warenkunde der Kgl. Universität.

Die Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumsulfid.

Von

Ing. Chemiker Imre Sarudi (v. Stetina).

Mitteilung aus der Königlich ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).

(Leiter: Direktor István Szanyi.)

[Eingegangen am 20. Februar 1941.]

Es ist eine altbekannte Tatsache, daß Cadmiumsulfid keine geeignete Wägungsform für Cadmium ist. Der Niederschlag ist immer durch basisches Salz ($\text{Cd}_2\text{Cl}_2\text{S}$, $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$) verunreinigt, wodurch die Resultate viel zu hoch ausfallen. Nach meiner Erfahrung erhält man aber formelgerechtes Cadmiumsulfid, wenn die Cadmiumkonzentration in 100 *ccm* der Lösung 0,02 *g* nicht wesentlich überschreitet.

Die Fällung geschieht aus heißer, stark schwefelsaurer Lösung. Das so erhaltene Cadmiumsulfid ist — wie bekannt — von dichter Beschaffenheit und läßt sich sehr leicht filtrieren. Ob auch das aus schwach saurer Lösung gefällte gelbe Cadmiumsulfid bei der gegebenen Cadmiumkonzentration — 0,02 g in 100 ccm — formelgerecht ausfällt, wurde nicht erprobt.

Die Lösung des Cadmiums, die das Metall als Sulfat enthalten muß, wird soweit verdünnt, daß in 100 ccm Lösung nicht viel mehr als 0,02 g Cadmium vorhanden sind. Man säuert nun mit so viel Schwefelsäure an, daß auf je 100 ccm Lösung 3 ccm konz. Schwefelsäure entfallen. Man erhitzt dann zum Sieden und leitet in die weiter nicht mehr erhitzte Lösung einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom ein. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stde. verdünnt man mit halb soviel kaltem Wasser, wie das Flüssigkeitsvolumen beträgt, und leitet noch etwa 20 Min. lang Schwefelwasserstoff ein. Das unter diesen Fällungsbedingungen gefällte Cadmiumsulfid setzt sich als dunkelrotes Pulver vorzüglich zu Boden und kann nach der Fällung sofort abfiltriert werden. Man filtriert durch einen Schottschen Filtertiegel 1 G 4, wäscht einmal mit kaltem Wasser, trocknet bei 100° und wägt. Zur Verkürzung der Trocknungsdauer kann der Niederschlag schließlich mit etwas Weingeist und Äther nachgewaschen werden.

Die an reinen Cadmiumsulfatlösungen ausgeführten Versuche ergaben genaue Resultate (Tab. I).

Tabelle I.

Angewendet Cd g	Ausgewogen CdS g	Gefunden Cd g	Differenz mg
0,0101	0,0127	0,0099	— 0,2
0,0101	0,0131	0,0102	+ 0,1
0,0196	0,0250	0,0195	— 0,1
0,0196	0,0234	0,0198	— 0,2
0,0196	0,0250	0,0195	— 0,1
0,0196	0,0251	0,0195	— 0,1
0,0196	0,0235	0,0198	— 0,2
0,0297	0,0384	0,0299	— 0,2
0,0297	0,0382	0,0297	= 0
0,0297	0,0382	0,0297	± 0
0,0593	0,0765	0,0595	+ 0,2
0,0593	0,0763	0,0594	+ 0,1
0,0593	0,0760	0,0591	— 0,2
0,0593	0,0757	0,0589	— 0,4
0,1114	0,1433	0,1115	+ 0,1
0,0904	0,1162	0,0904	= 0
0,0893	0,1147	0,0892	— 0,1
0,1114	0,1426	0,1110	— 0,4
0,0912	0,1172	0,0912	= 0

lichen Flüssigkeit das Ende b des Rohres a b berührt. [Es wird empfohlen, 1 Tropfen Leuchtöl auf die Oberfläche des destillierten Wassers zu tropfen, um gegebenenfalls eine Absorption der Luft (Gesetz von Henry) durch hydrostatischen Druck zu vermeiden.] Der Hahn H ist dabei geöffnet.

Die Nulleinstellung ist möglich, wenn hinter dem Rohre c d auf einer verschiebbaren Platte Millimeterpapier angebracht wird.

Man läßt nun den Apparat bis zum Grenzpunkt g heruntergleiten. Durch die Vermittlung der zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Oberfläche des Leuchtöls eingeschlossenen Luft wird dadurch die Leuchtölsäule in dem Rohr c d hinaufgehoben bis nach 0' (bis zum Eintritt des Gleichgewichts). Der Hahn H wird dann sofort geschlossen. Die Höhe 0 0' in Millimetern zeigt einen dem spezifischen Gewicht des Wassers entsprechenden Wert, der mit D_x bezeichnet wird.

Dann wird der Apparat weiter bis zum Grenzpunkt g' hinaufgeschoben, mit Filterpapier gesäubert und dann in gleicher Art und Weise in die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bestimmt werden soll, eingetaucht.

Man liest erneut die Höhe 0 0' der Leuchtölsäule ab, deren Wert in Millimetern mit D_x bezeichnet wird.

Die Höhen der Leuchtölsäule sind unter diesen Bedingungen den spezifischen Gewichten der Flüssigkeiten direkt proportional.

Daher besteht die Gleichung

$$\frac{D_a}{D_x} = \frac{d}{d_1} \dots \dots \dots (1)$$

in der d das spezifische Gewicht des Wassers bei Zimmertemperatur und d₁ das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit bei Zimmertemperatur ist.

Aus der Gleichung (1) erhält man:

$$d_1 = \frac{D_x}{D_a} d \dots \dots \dots (2)$$

Tabellen mit dem spezifischen Gewicht des Wassers von 0—100° C, d. h. für d in der Gleichung (2), finden sich in allen einschlägigen Werken, z. B. in dem Chemiker-Kalender 1936, I, Tabelle 13, Seite 45.

Meine Methode der direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist bei allen möglichen Temperaturen auszuführen, wobei jede Korrektur ausgeschlossen ist. (Siehe J. Ciochina a. a. O.)

Das Prinzip der Methode und ihre mathematische Ableitung.

1) Der auf die Oberfläche b senkrecht wirkende hydrostatische Druck wächst mit der Tiefe; deswegen war es notwendig, den Abstand gg' mit Grenzstiften zu markieren.

Leeds, „Erscheinungen der Säure-Basen-Katalyse“, dann die von R. P. Bell, Oxford, stammenden Abschnitte „Salzeffekte“ und „Allgemeine Säure-Basen-Katalyse“, der Abschnitt von M. Kilpatrick, Philadelphia, Pa., „Aktivierungswärme von Säure-Basen-Katalysen“ und das von O. Reitz, Ludwigshafen/Rh., verfaßte Kapitel „Isotopenkatalyse in Lösung“. Den Schluß bilden die Abschnitte „Einfluß des Lösungsmittels“ von R. P. Bell, Oxford, und „Negative Katalyse in flüssiger (und fester) Phase unter besonderer Berücksichtigung der antioxygenen Wirkung“.

J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer und C. H. Mac Gillavry, Röntgenanalyse von Krystallen. Deutsche, umgearbeitete Ausgabe. VI, 228 Seiten mit 200 Abbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1940. Preis geb. RM. 19.80.

Der deutschen Ausgabe des Buches der drei holländischen Forscher ist von berufener Seite ein Geleitwort mit auf den Weg gegeben worden. Besser als es P. Debye getan hat, kann man das Buch nicht kennzeichnen, deshalb mag es gestattet sein, den wesentlichen Inhalt des Geleitwortes hier wiederzugeben: „Es (das Buch) beschränkt sich nicht darauf, die physikalischen und kristallographischen Grundlagen der Beugung von Röntgenstrahlen, die Aufnahmeverfahren und Ergebnisse der Röntgenanalyse zu beschreiben, es sagt vielmehr, wie es gemacht wird, und das in einer solchen Form, daß der Leser plötzlich erstaunt feststellt, wieviel er gelernt hat, ohne es gemerkt zu haben. An gut ausgewählten Beispielen wird an Hand der reproduzierten Röntgenaufnahmen die Vermessung und Indizierung der Interferenzen durchgeführt, werden die Konstanten der Elementarzelle ermittelt, die Raumgruppe ausgewählt und schließlich durch eine Intensitätsberechnung die Struktur vollständig mit ihren Parametern bestimmt. Wenn der Leser nun gelernt hat, wie die Analyse durchzuführen ist, dann wird ihm im zweiten Teil auf ebenso frische und anregende Art auseinandergesetzt, welche allgemeine Bedeutung den gefundenen Resultaten zukommt und welche Zusammenhänge durch die Röntgenanalyse überhaupt erst aufgedeckt werden.“

Jeder, der sich mit der Röntgenanalyse von Krystallen vertraut machen will, sollte das Buch zur Hand nehmen, das ihm ein sicherer Führer sein wird.

H. Reihlen, Remsens Einleitung in das Studium der Chemie. 11. durchgesehene und verbesserte Auflage. XVI, 326 Seiten mit 59 Abbildungen und 4 Tafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940. Preis geb. RM. 10.—.

Seit dem Erscheinen der von H. Reihlen völlig neu bearbeiteten 10. Auflage¹⁾ ist nur ein Jahr vergangen. Die jetzt vorliegende 11. Auflage ist zwar sorgfältig durchgesehen und in Einzelheiten auch verbessert worden, sie unterscheidet sich aber nicht irgend wesentlich von der vorigen Auflage. Deshalb genügt der Hinweis auf ihr Erscheinen. Dem Verfasser

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 118, 105 (1939/40).

hat der rasche Absatz des Buches gezeigt, daß ihm die Neubearbeitung völlig geglückt ist.

Erich Müller, Elektrochemisches Praktikum. Fünfte veränderte Auflage. XVI, 276 Seiten, mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden 1940. Preis geb. RM. 10.—.

Die fünfte Auflage dieses jedem Elektrochemiker bekannten Buches unterscheidet sich von den früheren Auflagen ganz wesentlich dadurch, daß die Erläuterungen so erweitert und ergänzt worden sind, daß ein Hinweis auf ein bestimmtes Lehrbuch (Fritz Foersterns Elektrochemie wäßriger Lösungen, auf das Erich Müller früher verweisen konnte, ist völlig vergriffen und eine neue Auflage steht nicht in Aussicht) nicht mehr nötig ist. Durch diese Ergänzungen hat das Praktikum sehr gewonnen, es ist in sich geschlossener geworden. Die Zahl der Versuche ist etwas herabgesetzt worden, wodurch eine Vermehrung des Buchumfanges vermieden worden ist. Trotz der Ausschaltung einiger Aufgaben beträgt die Zahl der Versuche noch über 70. Neu hinzugekommen ist nur eine Übungsaufgabe über Verchromung. Auch in der neuen Bearbeitung wird das Buch ein sicherer Führer und Berater bei elektrochemischen Arbeiten sein.

Th. Leipert und J. Matula, Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner. Verlag von Franz Deuticke, Wien 1941. IV, 262 Seiten mit 16 Abbildungen. Preis kart. RM. 6.20.

Die Verfasser wollen in erster Linie dem Mediziner ein kurzes Lehrbuch zum Studium der anorganischen Chemie geben, das seine Wissensgebiete entsprechend berücksichtigt. Sie legen daher den Zusammenhang anorganischer Stoffe mit der belebten Welt eingehender dar, als es selbst die größeren Lehrbücher der anorganischen Chemie vermögen, die sich an den Chemiker wenden. Dieses neuartige Ziel haben die Verfasser durchweg in ausgezeichnete Weise erreicht, indem sie die biologische, medizinische, toxikologische und gewerbehygienische Bedeutung der Elemente und Stoffe behandeln. Ob in jedem Fall bei der Besprechung biologischer Probleme die von einem Anfänger zu erwartenden Kenntnisse nicht überschritten werden, kann allerdings nur die Erfahrung lehren.

In dem allgemeinen chemischen Teil sind die Verfasser ebenfalls mehrfach in wesentlich anderer Weise vorgegangen als sonst üblich. Sehr zweckmäßig ist die Übersetzung der Fremdwörter. Da die Kenntnis des Griechischen nicht vorausgesetzt wird, werden die griechischen Wörter in lateinischer Schrift wiedergegeben.

Wenn aber griechische Kenntnisse nicht vorausgesetzt werden, kann man nicht schreiben: azote (α -privativum und Zotikós = das Leben erhaltend), da der Sprachunkundige mit dem α -privativum nichts anzufangen weiß; es müßte vielmehr heißen: azote = das Leben nicht unterhaltend (von α -privativum und Zotikós = das Leben erhaltend). Ferner sei für eine spätere Neuauflage die Frage aufgeworfen, ob es

zweckmäßig ist, von dem Mediziner zu verlangen, sich mit allen Strukturformeln der Sauerstoffverbindungen vertraut zu machen

Bei der kurzen Erwähnung der Kampfstoffe gelegentlich der Besprechung des Arsens wird bemerkt: „Auch das Lewisit (Chlorvinyl-Dichlorarsin) aus der „Gelbkreuzgruppe“ enthält organisch gebundenes Arsen.“ Sachlich richtiger wäre es, auf die Zusammensetzung des wichtigsten Kampfstoffes durch den Zusatz hinzuweisen: „Das Gelbkreuz (Lost, Senfgas, Dichlordiäthylsulfid), der wichtigste Kampfstoff, enthält kein Arsen.“

Ernstliche Ausstellungen sind nicht zu machen. Das Buch wird daher seine Aufgabe in jeder Weise erfüllen. R. Fresenius.

Atomgewichte. Der 11. Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie¹⁾, der die Zeit vom 30. September 1939 bis zum 30. September 1940 umfaßt, liegt nunmehr vor. Die Zusammensetzung der Kommission hat sich auch in dem abgelaufenen Berichtsjahr nicht geändert. Den Vorsitz hat auch diesmal G. P. Baxter, Cambridge, Mass., USA., geführt. Es ist erfreulich, daß es der Internationalen Atomgewichtskommission möglich gewesen ist, trotz des Krieges ihren Bericht so rasch zum Abschluß zu bringen. Die Arbeiten, über die berichtet wird, beziehen sich auf die Atomgewichte von Kohlenstoff und Schwefel²⁾, Phosphor³⁾, Kalium⁴⁾, Jod⁵⁾ und Caesium⁶⁾. Alle diese Arbeiten, auf die die Internationale Atomgewichtskommission ausführlich eingeht, haben zu einer Änderung der betreffenden Atomgewichte nicht geführt. Anders liegt der Fall beim Holmium. O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner⁷⁾ haben Holmiumchlorid durch Vergleich mit Silber untersucht, nachdem das Holmium-Material von W. Feit⁸⁾ durch fraktionierte Krystallisation als Bromat und basisches Nitrat gereinigt worden war. Die von Ida Noddack durchgeführte röntgenspektroskopische Untersuchung ergab, daß das Reinpräparat von den Metallen anderer seltener Erden nur noch enthielt Yttrium 0,013, Erbium 0,04, Dysprosium 0,03 Atomprozent. Der Gehalt an Metallen anderer seltener Erden betrug nicht mehr als 0,02 Atomprozent. Aus diesem Präparat haben Hönigschmid und Hirschbold-Wittner nach wiederholter Fällung des Hydroxyds und Oxalats durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure und zweimalige Fällung des Chlorids durch Sättigung seiner

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **74**, A 93 (1941). Hinsichtlich der früheren Berichte vgl. diese Ztschrift. **93**, 358 (1933); **105**, 205 (1936); **109**, 35 (1937); **112**, 342 (1938); **116**, 123 (1939); **119**, 226 (1940). — ²⁾ E. Moles, T. Toral und A. Eseribano, Trans. Faraday Soc. **35**, 1439 (1939). — ³⁾ O. Hönigschmid und F. Hirschbold-Wittner, Ztschrift. f. anorg. Chem. **243**, 355 (1940). — ⁴⁾ G. P. Baxter und C. D. Harrington, Journ. Americ. Chem. Soc. **62**, 1836 (1940). — ⁵⁾ G. P. Baxter und W. M. Kelley, Journ. Americ. Chem. Soc. **62**, 1824 (1940); G. P. Baxter und A. C. Titus, Journ. Americ. Chem. Soc. **62**, 1826 (1940); G. P. Baxter und O. W. Lundstedt, Journ. Americ. Chem. Soc. **62**, 1829 (1940). — ⁶⁾ G. P. Baxter und C. D. Harrington, Journ. Americ. Chem. Soc. **62**, 1834 (1940). — ⁷⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **244**, 63 (1940). — ⁸⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **243**, 276 (1940).

wäßrigen Lösung mit Chlorwasserstoff reines Holmiumchlorid hergestellt. Das Trocknen geschah durch Erhitzen des Chlorids unter allmählicher Steigerung der Temperatur und schließlich durch Schmelzen im Chlorwasserstoffstrom. Mit dem so gereinigten Präparat wurde die nephelometrische Vergleichung mit Silber und die Wägung des gesammelten Silberchlorids vorgenommen. Die Wägung wurde für den luftleeren Raum korrigiert. Im Mittel von sechs Einzelbestimmungen, die untereinander vorzüglich übereinstimmten, ergab sich so die Zahl 164,930. Eine Korrektur für den Yttriumgehalt veranlaßte eine Erhöhung des experimentell gefundenen Wertes auf 164,94. Der auf physikalischem Wege aus der Massenzahl unter Benutzung des Umrechnungsfaktors und des Packungsanteils — $0,8 \cdot 10^{-4}$ errechnete Wert stimmt absolut mit dem auf dem mitgeteilten chemisch-analytischen Weg gefundenen Wert überein. Er ist auf Beschluß der Atomgewichtskommission in die Tabelle aufgenommen worden, die also gegenüber der Tabelle für das Jahr 1940 nur diese eine Änderung aufweist. Bemerkt sei, daß das Atomgewicht des Holmiums bisher zu 163,5 angenommen worden ist.

Die übrigen, die Atomgewichtskommission interessierenden Arbeiten des letzten Berichtsjahres beziehen sich auf die Adsorption einiger Gase an der Oberfläche von geschmolzenem Quarz. Dabei ergab sich, daß der gefundene Wert nur einen Bruchteil des Wertes ausmachte, der an Glasoberflächen adsorbiert wurde. Schließlich lenkt die Atomgewichtskommission die Aufmerksamkeit auf die eigenartigen Unstimmigkeiten, die zwischen mehreren chemischen Werten der Atomgewichtstafel und den entsprechenden, aus den massenspektroskopischen Daten abgeleiteten Werten vorliegen. Da es sich in den meisten Fällen, soweit man das heute sagen kann, um Reinelemente handelt, deren Atomgewichte von der Massenzahl nur wenig abweichen können, hat sich die Kommission doch nicht dazu entschließen können, die Tabellenwerte jetzt zu ändern. Es handelt sich um folgende Elemente: Scandium, Terbium, Thulium, Iridium und Gold.

Der Bericht schließt mit einem Hinweis auf den Überblick, den O. Hönigschmid¹⁾ über die in den letzten 30 Jahren in seinem Laboratorium durchgeführten Atomgewichtsbestimmungen veröffentlicht hat.

R. Fresenius.

Gewicht. Spezifisches Gewicht. Von C. J. van Nieuwenburg²⁾ wird ein einfacher Apparat angegeben, der die Korrektur für eine analytische Wägung angibt, um diese auf Luft von 20° C und normalen Druck zu beziehen.

Über das Trocknen und Wägen hygroskopischer Substanzen, insbesondere organischer Flüssigkeiten für die Mikroelementaranalyse, berichtet H. K. Alber³⁾. Hygroskopische organische Flüssigkeiten werden nach dem Trocknen über PhosphorV-oxyd in frisch ausgezogenen Glascapillaren aufbewahrt, die eine lichte Weite von 0,03 bis

¹⁾ Angew. Chem. 53, 177 (1940). — ²⁾ Angew. Chem. 51, 748 (1938). — ³⁾ Mikrochemie 25, 167 (1938).

0,05 mm besitzen. Mengen bis zu 10 mg läßt man zur Trocknung aus Capillaren in einen Mikrozentrifugenkonus von 0,5–1 ccm Inhalt einfließen, wo sie direkt mit einem unlöslichen Trockenmittel behandelt und anschließend zentrifugiert werden. Einen aliquoten Teil entnimmt man mit einer neuen Capillare, die etwa 2–3 mm eintaucht, wobei man den gesamten Konus zuerst schwach evakuiert und wiederum trockene Luft eindringen läßt. Das gefüllte Capillarrohr wird jetzt rasch herausgenommen, äußerlich gereinigt, zugeschmolzen und gewogen.

Flüssigkeitsmengen zwischen 10 und 25 mg trocknet man in einseitig und spitz zugeschmolzenen Capillaren mit einem pulverförmigen Trockenmittel; hierbei sollen die Capillarröhren eine Länge von 15 mm und eine lichte Weite von 2–4 mm besitzen. Für destillierbare Flüssigkeitsmengen von 10–500 cmm empfiehlt es sich, sie über einem zugesetzten Trockenmittel in bekannter Weise zu destillieren.

Die in der Mikroanalyse üblichen Wägefläschchen eignen sich für Flüssigkeiten von sehr niedrigem Dampfdruck; hierin kann man die Feuchtigkeit bisweilen im Vakuum auch ohne Anwendung von Trockenmitteln beseitigen. Eine weitere Voraussetzung hierfür ist, daß die Flüssigkeit bei Entfernung des Wassers nicht überschäumt oder kriecht. Zum Trocknen im Vakuum eignet sich besonders die Abderhaldensche Trockenpistole.

Auf Grund eingehender Versuche hat der Verfasser die Zweckmäßigkeit obiger Ausführungen belegt.

Über die genaue Bestimmung der Dichte und Molekularrefraktion von Flüssigkeiten oder Schmelzen bei Temperaturen von 20–300° berichtet M. Furter¹⁾. Um die Molekularrefraktion M_D auf 0,1–0,2 Einheiten genau zu erfassen, muß die Dichte d auf 0,001 genau bekannt sein. Während zur Bestimmung der letzteren nur 10–30 mg erforderlich sind, benötigt man zur Messung des Brechungsindex 80–100 mg Substanz. Zur Wägung reicht eine Mikrowaage mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \gamma$ vollkommen aus.

Zur Bestimmung des Volumens der zu untersuchenden Flüssigkeiten benutzt der Verfasser ein pipettenförmiges Pyknometer aus Jenaer Glas von bekanntem Ausdehnungskoeffizienten. Es besitzt ein Volumen von 0,010–0,030 ccm und ist in der Mitte sehr fein kalibriert. Näheres über Eichung und Handhabung des Pyknometers bei verschiedenen Temperaturen ersieht man aus der Originalarbeit.

Hierzu bemerkt der Verfasser in einer weiteren Mitteilung²⁾, daß ein besonders verfertigter, elektrisch heizbarer Thermostat benötigt wird. Dieser ist rasch von 10° auf 300° anzuheizen, wobei die Schwankung für irgendeine festgelegte Temperatur nur 0,1° beträgt. Er enthält ferner eine um einen Winkel von 100° (frühere Zählung: 90°) schwenkbare Haltevorrichtung für das Pyknometer sowie einen kleinen Behälter zum Füllen des Pyknometers bei höherer Temperatur. Um stets eine konstante

¹⁾ Helv. Chimica Acta **21**, 1666 (1938). — ²⁾ Helv. Chimica Acta **21**, 1680 (1938).

Volumenkorrektur für die Ausdehnung des Pyknometers berücksichtigen zu können, empfiehlt der Verfasser eine künstliche Alterung des Pyknometers schon vor der Eichung.

Für Lupeol ergibt sich bei dieser Versuchsanordnung der Wert:

$$d \frac{216^0}{4^0} = 0,9569.$$

Zur Beseitigung von Fehlern in der genauen Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit mit Hilfe von Senkkörpern empfiehlt C. H. W. Roberts¹⁾ den Zusatz einer sehr geringen Menge wasserlöslicher Substanzen, die die Oberflächenspannung herabsetzen. Hierzu eignen sich sulfurierte (sulfated) höhere Alkohole und vor allem Natriumlaurylsulfat. Auch destilliertes Wasser kann als Zusatz zu nicht wäßrigen Flüssigkeiten dienen. Bei der Ausführung der Bestimmung hängt man den an einem feinen Platindraht befestigten Senkkörper in die Untersuchungsflüssigkeit und setzt nachträglich einen sehr kleinen Tropfen einer höchstens 1%igen Lösung oberflächenaktiver Substanz hinzu. Ein hierdurch bedingter Fehler ist praktisch zu vernachlässigen; jedenfalls ist er bedeutend geringer als derjenige, der durch ungleichmäßige Benetzung des Platindrahtes infolge hoher Oberflächenspannung bedingt ist.

O. Fuchs.

Maßanalyse. A. A. Benedetti-Pichler, M. Cefola und B. Waldman²⁾ liefern einige kritische Beiträge zur Titration von Carbonaten nach R. B. Warder³⁾. Um Carbonate durch Titration mit Säuren quantitativ in Hydrogencarbonate überzuführen, bedarf man einer gegen die Außenluft vollkommen abgeschlossenen Apparatur. Diese verhindert nicht nur den Zutritt der Luftkohlendioxid, sondern sie sperrt die Titrationsflüssigkeit so ab, daß ihr Kohlendioxyd-Partialdruck genügend groß bleibt. Auf diese Weise gelingt es, Carbonate neben Hydrogencarbonaten mit einer Genauigkeit von 1,5⁰/₁₀₀ zu titrieren, wenn man eine ähnliche Vergleichslösung zu Hilfe nimmt und Phenolphthalein als Indikator verwendet. Die Methode nach Warder wird aber ungenau, wenn eine Komponente nur 10% oder weniger von der anderen beträgt. Wohl gelingt es mit verfeinerter Meßtechnik, auch Spuren an Carbonat-Ionen in Hydroxyden zu titrieren, jedoch ist die genaue Erfassung geringer Mengen Hydroxyl-Ionen in Carbonaten schon unmöglich.

Um die Gesamtalkalität oder den „Kohlendioxyd-Endpunkt“ richtig zu erfassen, schlagen die Verfasser folgendes Verfahren vor: Eine Lösung, die 0,1 molar in bezug auf Carbonat-Ionen oder von größerer Konzentration ist, wird nach Zugabe von Bromphenolblau oder Methylorange in bekannter Weise bis zum p_H-Wert 4 titriert; danach ist die Flüssigkeit zur Entfernung des Kohlendioxyds kräftig zu schütteln. Zum Schluß muß der Endpunkt gegen eine Standardlösung durch Titration korrigiert werden. Für verdünntere Probelösungen empfiehlt es sich, einen geringen Überschuß an eingestellter Säure zuzusetzen und das gebildete Kohlen-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 518 (1938). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 11, 327 (1939). — ³⁾ Chem. News 43, 228 (1881); vgl. diese Ztschrft. 21, 102 (1882).

dioxyd gänzlich zu verkochen. Nach Abkühlung titriert man die gesamte Flüssigkeit mit Lauge bis zum p_H -Wert 7 zurück. Diese Wasserstoff-Ionen-Konzentration kennzeichnet bekanntlich die „neutrale“ Reaktion bei Zimmertemperatur. Würde man auch hier den p_H -Wert 4 wie im vorhergehenden Falle als Endpunkt ansehen, so müßte man wegen des an sich schon sehr geringen Säureverbrauchs berücksichtigen, daß allein 100 *ccm* destilliertes Wasser 1 *ccm* 0,01 m- oder etwas mehr als 10 *ccm* 0,001 m-Säure bis zur Wasserstoff-Ionen-Konzentration 10^{-4} erfordern.

Weitere Einzelheiten über genaue Ausführung sowie über Versuchsergebnisse findet man in der Originalarbeit.

Zur Haltbarmachung von Permanganatlösungen empfiehlt T. Kato¹⁾, hergestellte Maßlösungen kurz aufzukochen und einen Tag sich selbst zu überlassen. Ausgeschiedener Braunstein wird über Asbest oder durch einen Glasfiteriegel filtriert, wobei man das Filtrat in ausgedämpfte, schwarze Flaschen einfließen läßt. Irgendein Konservierungsmittel erübrigt sich.

Über Fehlerquellen bei der Verwendung eingestellter Thio-sulfatlösungen, die im Liter etwa 100 *ccm* 0,01 m-Boraxlösung als Konservierungsmittel enthalten, berichtet W. Jordan²⁾. Der Wirkungswert dieser schwach alkalischen Lösungen erscheint gegen Jod als Urtiter zu hoch, da Stärkelösung einen Teil des Jods infolge von Jodid- und Jodatbildung nicht mehr anzeigt:



Es empfiehlt sich daher, der Lösung nach Erreichung des Umschlagpunktes Methylrot zuzusetzen, sie mit Schwefelsäure zu neutralisieren und nun das ausgeschiedene Jod zu titrieren.

Eine nach P. C. McIlhiney³⁾ unter Zugabe von Kaliumbromid hergestellte, alkalische Thiosulfatlösung ist nach Ansicht von Jordan gänzlich zu verwerfen, da der beim Ansäuern entstehende Bromwasserstoff sich nicht mit Jodsäure unter Jodausscheidung umsetzt. O. Fuchs.

Indikatoren. Nach Ansicht von K. Komarek⁴⁾ dient Dimethylglyoxim als vorzüglicher Redox-Indikator bei der Titration von EisenII-Ionen mit KaliumeisenIII-cyanidlösung in schwach ammoniakalischer, viel Seignettesalz enthaltender Lösung. Die zunächst rubinrote Färbung des EisenII-dimethylglyoxims geht über Braungelb am Äquivalenzpunkt in Grüngelb über. Die hierbei erzielten Ergebnisse liegen etwa 2% niedriger als die nach dem Verfahren von Margueritte erhaltenen Werte.

Zur Titration von 0,2 n-Salpetersäure oder größeren Konzentrationen mit Natronlauge oder Sodalösung wendet S. N. Roy⁵⁾ Fluorescein und eine Spur Wismutylnitrat als Adsorptionsindikator an. Hierbei schlägt die zunächst dunkelgrüne Farbe in Tiefgelb bzw.

¹⁾ Sci. Rep. Tokio Univ. [1] 26, 297 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 1820 (1938). — ²⁾ Americ. Journ. Pharm. 110, 316 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 1008 (1939). — ³⁾ Journ. Chem. Soc. London 99, 1894 (1902). — ⁴⁾ Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 9, 247 (1937); durch Chem. Zentrbl. 109, I, 2221 (1938). — ⁵⁾ Journ. Indian Chem. Soc. 15, 165 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 3840 (1938).

Rotgelb um. Wird statt des Fluoresceins Eosin angewendet, so erfolgt der Farbumschlag von Dunkelrot nach Hellscharlachrot.

Über Azofarbstoffe als Absorptionsindikatoren berichten Z. Raichinstein und N. Korobow¹⁾. Zur Titration von Blei- mit Molybdat-Ionen eignen sich Benzopurpurin 4 B, Diaminreinblau, Benzaldiaminreinblau, Diaminbraun, Diaminechthellblau, Diaminechtpurpur 4 B, Diaminrubin, Diaminheliotrop. An weiteren Indikatoren werden angeführt: Korinthkongo, Diamino-Echtpurpur 6 BS, Benzazurin. Der Einfluß von Salzen und Säuren auf die Indikatorwirkung wird erörtert; dieser ist im allgemeinen jedoch nur gering.

Über eine neue Farbreaktion auf Blei sowie über ihre Anwendung als Indikator zur Titration von Phosphat-, Arsenat-, Vanadat-, Molybdat-, Wolframat- und Citrat-Ionen berichtet B. S. Evans²⁾. Zur Darstellung des Reagenses gibt der Verfasser folgende Vorschrift: Man mischt 10 *ccm* 1,5%iger Lösung von Diphenylcarbazon in Alkohol, 30 *ccm* reinstes Pyridin, 120 *ccm* Wasser mit genau 2 *ccm* Salpetersäure (D 1,2). Nach dem Aufkochen läßt man die gesamte Flüssigkeit über Nacht erkalten. Das Aufkochen ist jedoch nicht erforderlich, wenn man zuerst die angegebenen Mengen an Pyridin, Salpetersäure und Wasser vermischt und danach die alkoholische Diphenylcarbazonlösung zufügt. Wird letztere aus frisch dargestelltem Diphenylcarbazon bereitet, so werden noch einige Tropfen Bromwasser zur endgültigen Reagensmischung benötigt. Der Verfasser nimmt daher an, daß Diphenylcarbazon, das leicht aus dem Carbazon durch Oxydation entsteht, die Färbungen mit Blei-Ionen bedingt.

Versetzt man 100 *ccm* einer neutralen, 0,002%igen Bleinitratlösung mit 10 *ccm* des obigen Reagenses, so erhält man eine dunkel-kirschrote Färbung, die besonders durch Zugabe von Aceton eindeutig wird, da dieses die Eigenfärbung des Reagens vernichtet. Zusatz von Ammoniak bedingt zunächst eine Vertiefung des Farbtons, der jedoch bald nach Orangebraun umschlägt. Diese Färbung entsteht auch bei Anwendung von reinem Diphenylcarbazon; es ist daher anzunehmen, daß vorhandenes Diphenylcarbazon durch Reduktion im alkalischen Medium wieder ins Carbazon übergeht. Freie Salpetersäure hingegen entfärbt die Bleilösungen gänzlich, so daß man einwandfreie Ergebnisse nur erhält, wenn die zu untersuchenden Lösungen gegen Lackmus genau neutralisiert werden. Die kirschrote Färbung der Bleilösungen wird weiterhin durch solche Anionen aufgehoben, die mit Blei-Ionen in Wasser unlösliche (basische) Salze bilden. Hierzu eignen sich: Phosphat-, Arsenat-, Vanadat-, Molybdat-, Wolframat- und Citrat-Ionen, während Sulfate und Chromate einen geringeren Einfluß ausüben. Wird die neutrale Lösung eines Alkaliphosphats nach Zugabe des Farbreagenses mit sehr verdünnter Bleinitratlösung titriert, so tritt erst nach völliger Ausfällung der Phosphorsäure als basisches Bleisalz die kirschrote Färbung auf. Da die Zusammensetzung des Bleiphosphats schwankt, so führt man die Titration noch mit einer

¹⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 11, 550 (1938); durch Chom. Zentrbl. 110, I, 475 (1939). — ²⁾ Analyst 64, 2 (1939).

Phosphorsäure bekannten Gehaltes durch und berechnet daraus den Titer der Bleilösung. Umgekehrt können recht geringe Bleimengen durch Phosphorsäure maßanalytisch erfaßt werden; in diesem Falle wird die dunkel-kirschrote Lösung des Bleis am Endpunkt entfärbt. Als Maßflüssigkeit eignet sich eine Phosphorsäurelösung, die im Liter 0,08 *ccm* sirupöser Phosphorsäure enthält und gegen Bleinitrat eingestellt wird.

Vanadin, das in der fünfwertigen Stufe vorliegen muß, wird nur in einer Gesamtmenge unterhalb 1 *mg* richtig titriert. Das Verfahren findet daher in dem Gebiet Anwendung, in dem schon die colorimetrische Methode als Pervanadinsäure versagt.

Zur Titration von Wolframsäure dient als Puffer ein Zusatz von 2 *ccm* gesättigter Borsäurelösung.

Zum Schluß bemerkt der Verfasser, daß auch Zink, Kobalt und Nickel purpurrote, mit Chloroform extrahierbare Färbungen mit dem neuen Reagens liefern. Diese werden durch gelbes Blutlaugensalz vernichtet, so daß auch hier eine Titration der drei Schwermetalle leicht durchzuführen ist. Da Spuren Nickel jedoch die Titration des Zinks sehr beeinträchtigen, so werden sie zweckmäßig durch Kaliumcyanidzusatz maskiert.

Nähere Einzelheiten der erwähnten Titrationsmethoden ersieht man aus der Originalarbeit.

Harmin-chlorhydrat wird von N. A. Ismailow und M. S. Schreiber¹⁾ als Fluorescenzindikator vorgeschlagen. Im sauren Gebiet fluoresciert es indigoblau und im alkalischen gelbgrün. Der Umschlagsbereich liegt zwischen den p_H -Werten 7,2 und 8,9, wobei die Dissoziationskonstante mit $10^{-6,56}$ bei 20° angegeben wird.

Die Curcumatinktur fluoresciert nach L. Szebellédy und K. Sik²⁾ bei filtriertem UV-Licht in saurer Lösung leuchtend gelblichgrün, während sie im alkalischen Gebiet ganz matt orange opalisiert. Hierbei liegt der Umschlagsbereich zwischen den p_H -Werten 8,0 und 9,3, und die Sichtbarkeitsgrenze beträgt 10 γ Tinktur in 5 *ccm* Lösung. Obgleich schwach braun oder gelb gefärbte Flüssigkeiten die Fluorescenz nicht beeinträchtigen, wird diese von Nitrit-Ionen gänzlich aufgehoben.

Im Gegensatz hierzu fluoresciert Rosolsäure³⁾ im alkalischen Gebiet einfarbig violett, wenn man den p_H -Bereich 7,0 bis 8,2 überschreitet. Die Sichtbarkeitsgrenze wird zu 30 γ in 5 *ccm* Lösung angegeben. Auch hier stören Nitrit-Ionen sowie gelbe und blaue Flüssigkeiten, während die Fluorescenz selbst neben stärkerer Braunfärbung noch deutlich wahrzunehmen ist.

Die Verfasser untersuchen weiterhin das p-Xylenolsulfophthalein⁴⁾, das in stark saurem Medium nicht fluoresciert. Erst oberhalb des p_H -Wertes 2 tritt eine leuchtend gelbe Fluorescenz auf, die jedoch bis zum

1) Pharmaz. u. Pharmakol. (russ.) Nr. 4, S. 8 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 3276 (1938). — 2) Ber. Ung. Pharm. Ges. 14, 394 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 1819 (1938). — 3) Ber. Ung. Pharm. Ges. 14, 409 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 1819 (1938). — 4) Ber. Ung. Pharm. Ges. 14, 418 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 1819 (1938).

p_H -Wert 11 merklich abklingt. Die Sichtbarkeitsgrenze in 5 *ccm* Lösung beträgt in saurem Gebiet 20 γ , in neutralem 4 γ und in alkalischem Medium 30 γ . Als Indikator eignet sich das p-Xylenolsulfophthalein zur Titration schwacher Säuren besonders neben stark gelben, oder neben nur schwach braunen und blauen Färbungen. Nitrit-Ionen behindern auch hier die Titrationsen. O. Fuchs.

Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Ein Universalpuffer für den p_H -Bereich 2,0 bis 12,0 mit fast konstanter Pufferkapazität wird von T. Teorell und E. Stenhagen¹⁾ empfohlen. Er besitzt den Vorzug, daß er stets aus der gleichen Salzmischung zusammengesetzt und der Gesamtgehalt an Kationen konstant ist. Außerdem enthält er keine Stickstoffverbindungen und besitzt annähernd gleiche Oberflächenspannung.

Reagenzien. 1. n-Natronlauge, carbonatfrei; sie ist öfters zu kontrollieren.

2. Phosphorsäure, die im Liter 35 *ccm* 85%ige Phosphorsäure enthält.

3. Citronensäurelösung, die im Liter 70 g kristallisierte Citronensäure enthält.

4. Krystallisierte Borsäure.

5. 0,1 n-Salzsäure.

Pufferstammlösung. 1 Liter enthält die je 100,0 *ccm* n-Natronlauge entsprechenden Mengen an Citronensäure- und Phosphorsäurelösung sowie 3,54 g Borsäure und 343,0 *ccm* n-Natronlauge. Da sie alkalisch reagiert, muß sie vor Kohlendioxydeinwirkung geschützt und in einem Gefäß aus Pyrexglas aufbewahrt werden.

Pufferlösung für einen gewählten p_H -Wert. 20 *ccm* Pufferstammlösung werden mit a *ccm* 0,1 n-Salzsäure versetzt und zu 100 *ccm* mit Wasser aufgefüllt; der Wert a wird einer Tabelle, die aus der Originalarbeit zu ersehen ist, entnommen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Pufferlösungen sind zwischen 15 und 25° C temperaturunabhängig.

Einige Glyoxaline werden von A. H. M. Kirby und A. Neuberger²⁾ auf ihre Dissoziationskonstanten und auf ihre Eignung als Puffersubstanzen untersucht. Es werden die Dissoziationskonstanten von 2-Methyl-, 4-Methyl-, 5-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,5-Dimethyl-, 4-Oxymethyl-, 5-Oxymethyl-, 2-Phenyl-, 4-Phenyl- und 5-Phenylglyoxalin bestimmt. In Verbindung mit Chlorwasserstoff bilden 4-Methyl-, 5-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,5-Dimethyl-, 4-Oxymethyl- und 5-Oxymethylglyoxalin geeignete Puffer für den p_H -Bereich 5,4—9,3. Mit Hilfe der übrigen Glyoxaline werden Puffersubstanzen für Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen von $10^{-3,6}$ bis $10^{-11,5}$ aufgefunden.

Zur Kennzeichnung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration findet L. M. Booth³⁾ den p_H -Wert als negativen Logarithmus weniger

¹⁾ Biochem. Ztschrft. **299**, 416 (1938). — ²⁾ Biochemical Journ. **32**, 1146 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 4284 (1938). — ³⁾ Paper Trade Journ. **108**, 116 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 3773 (1939).

geeignet als die ältere, von E. T. Wherry vorgeschlagene Größe AA; dieses Symbol bezeichnet nämlich aktive Acidität oder Alkalität.

O. Fuchs.

Elektrische Methoden. Zur galvanometrischen Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration benötigen A. P. Ssergejew und A. N. Jaworski¹⁾ zwei Antimonelektroden, von denen eine in die Untersuchungslösung eintaucht, während die andere von einer Kontrolllösung bekannten p_H -Wertes umgeben ist. Beide Lösungen sind durch einen Elektrolytschlüssel leitend verbunden, während die Klemmen der Antimonelektroden über ein Galvanometer, dessen Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-7}$ Amp. beträgt, kurz geschlossen sind. Solange die Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen verschieden sind, wird das Galvanometer einen Ausschlag liefern. Man ändert daher den p_H -Wert der Vergleichslösung durch Zugabe von Säure oder Lauge, bis die EMK. der Konzentrationskette gleich 0 geworden ist und die Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen demnach einander gleich sind. Statt Säure oder Basen zuzugeben, kann man auch mehrere Kontrollösungen bereithalten und unter einander austauschen, um das Potential 0 zu erreichen.

Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt 0,1 p_H .

Die potentiometrische Titration des Oxins (8-Oxychinolins) gelingt nach G. F. Smith und R. L. May²⁾ recht gut mit Bromid-Bromatlösung, was für die Magnesiumbestimmung von Vorteil ist. Man löst zu diesem Zweck das filtrierte und ausgewaschene Magnesiumoxinat in Salzsäure und titriert das in Freiheit gesetzte Oxin potentiometrisch mit Kaliumbromid-Bromatlösung bei 50°. Beschleunigt wird die verhältnismäßig langsam verlaufende Oxydation durch EisenIII-chlorid, KupferII-chlorid, Magnesiumchlorid und Osmiumsäure.

Bei einem Befund von 36,3 mg MgO betrug der mittlere Fehler 0,1 mg.

Als Reduktionsmittel für potentiometrische Titrationsen eignet sich nach R. Uzel und R. Pribil³⁾ eine Lösung von Kalium-WolframIII-eneachlorid ($K_3W_2Cl_9$) als Maßflüssigkeit. Sie wirkt in ähnlicher Weise wie TitanIII-chloridlösung, ist aber bei Säurezusatz viel haltbarer als diese. Durch geeignete Verfahren ist es gegebenenfalls möglich, die während der Titration erfolgende Oxydation des dreiwertigen Wolframs zu sechswertigem visuell zu verfolgen.

Mit guten Ergebnissen wurden die Titrationsen von Kupfer, Eisen, ChromVI, CerIV, Permanganaten, Bromaten, wie auch von Kupfer neben Eisen und von Eisen neben Chrom durchgeführt.

Über Titrationsen unter Zuhilfenahme elektrometrischer Indikatoren mit sprunghaft sich verändernder Einstellung (dead-stop end-point system) berichten D. R. Clippinger und C. W. Foulk⁴⁾.

¹⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 11, 113, 117 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 359 (1938). — ²⁾ Journ. Americ. ceram. Soc. 22, 31 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 3774 (1939). — ³⁾ Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 10, 330 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 4103 (1938). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 11, 216 (1939).

Das von C. W. Foulk und A. T. Bawden¹⁾ ausgearbeitete Verfahren benötigt nur zwei einfache Platinelektroden und macht den Gebrauch von Bezugsselektroden überflüssig.

Bei der Titration von Basen mit Säuren dient als elektrometrischer Indikator ein Gemisch aus je 10 Tropfen 0,1 m-Kaliumjodid- und 0,1 m-Kaliumjodatlösung. Da die Jod-Ionen auf die Anode depolarisierend wirken, so wird im angeschlossenen Galvanometer konstanter Strom angezeigt. Sobald jedoch nach Erreichung des Äquivalenzpunktes ein geringer Überschuß an Wasserstoff-Ionen vorhanden ist ($p_H = 6,67$), werden diese eine geringe Menge an freiem Jod erzeugen, das nun seinerseits die Kathode depolarisiert:



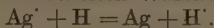
In diesem Augenblick liefert das Galvanometer infolge der plötzlichen Spannungsänderung einen anderen Ausschlag, wodurch der Endpunkt angezeigt ist.

Will man Säuren mit Basen titrieren, so setzt man umgekehrt 2 Tropfen einer 3%igen Lösung von Jod in Alkohol als elektrometrischen Indikator zu. Das Jod wirkt wie im obigen Falle depolarisierend auf die Kathode. Sobald jedoch am Äquivalenzpunkt Jod-Ionen entstehen, wird auch die Anode depolarisiert und damit die Spannung der Kette sprunghaft geändert: $3 J_2 + 6 OH' = 5 J' + JO_3' + 3 H_2O$.

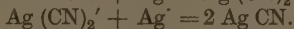
Wie die Verfasser bemerken, entspricht der Titrierexponent obiger Indikatoren für die Titration von Salzsäure mit Natronlauge demjenigen des Dibromthymolphthaleins und für die Titration mit Ammoniumhydroxyd demjenigen des Phenolrots.

Einen reversiblen elektrometrischen Indikator stellt eine mit Natronlauge genau neutralisierte, 3%ige Wasserstoffperoxydlösung dar, da deren Reduktionspotentiale in saurer und alkalischer Lösung sehr verschieden sind. Am Äquivalenzpunkt tritt daher stets eine sprunghafte Änderung ein, wodurch der Endpunkt besonders gut erkennbar wird.

Für die Erfassung von Chlor- oder Brom-Ionen mit Silbernitrat durch Fällungsanalyse erweisen sich Nitrit-Ionen in schwach alkalischem Medium als Depolarisator der Anode, während erst am Umschlagpunkt eine Spur überschüssiger Silber-Ionen die Kathode depolarisiert; denn nach Ansicht der Verfasser wird wahrscheinlich eine Spur metallisches Silber durch kathodisch entwickelten Wasserstoff gebildet:



Zur Bestimmung von Jod- oder Cyan-Ionen erübrigt sich ein zusätzlicher Indikator, da diese Ionen selbst die Anode zu depolarisieren vermögen. Bei der Titration der Cyanide werden sogar zwei Ausschläge der Galvanometernadel beobachtet, und zwar erfolgt der erste Potentialsprung an der Stelle: $[Ag(CN)_2]'$, wobei der Zeiger jedoch wieder in die Anfangsstellung zurückschnellt. Der zweite Ausschlag erfolgt am Äquivalenzpunkt selbst: $2 CN' + Ag' = Ag(CN)_2'$.



¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 2045 (1926); vgl. diese Ztschrift. 86, 260 (1931).

Weiterhin gelingt die Titration von Cyan- neben Halogen-Ionen sowie die Erfassung von Chlor- oder Brom- neben Jod-Ionen. In letzterem Fall wird durch Zugabe von Ammoniak im Überschuß das Silberchlorid oder -bromid in Lösung gehalten, so daß nur Jod-Ionen allein erfaßt werden. Dann erst neutralisiert man die austitrierte Lösung mit Salpetersäure und bestimmt, wie oben erwähnt, Chlor- oder Brom-Ionen.

Über eine einfache Methode zur Bestimmung von Spuren Cadmium, Zink oder Blei mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode berichten R. W. Müller und J. F. Petras¹). Eine Kalomel-elektrode dient wie üblich als Bezugslektrode. Zur Aufnahme geeigneter Stromspannungskurven muß die zu untersuchende Lösung bis zu 0,2% aschefreier (de-ashed) Gelatine oder Leim enthalten. Gelöster Sauerstoff wird durch einen Wasserstoffstrom verdrängt; weiterhin wird zur Vermeidung von Blasenbildungen in der Flüssigkeit eine Spur Caprylalkohol zugesetzt.

Für sehr geringe Metallmengen hängt die erzielte Änderung der Stromstärke linear von der jeweiligen Konzentration des Metalls ab. Diese Gesetzmäßigkeit haben die Verfasser an folgenden Beispielen genauer geprüft:

1. Zugabe einer Lösung, die 0,01 molar an Cadmiumchlorid, 0,1 molar an Bariumchlorid ist und 0,2% Gelatine enthält, zu 0,1 m- Bariumchlorid-lösung mit einem Gehalt von 0,2% Gelatine.

2. Zugabe einer Lösung, die 0,01 molar an Cadmiumnitrat, 0,1 molar an Zinkchlorid ist und 0,2% Gelatine enthält, zu 0,1 m-Zinkchloridlösung mit einem Gehalt von 0,2% Gelatine.

3. Zugabe einer Lösung, die 0,01 molar an Zinkchlorid, molar an Kaliumhydroxyd ist und 0,2% Gelatine enthält, zu m-Kalilauge mit einem Gehalt von 0,2% Gelatine.

4. Zugabe stark verdünnter Bleilösungen zu stark alkalischen, blei-freien Lösungen.

Letztere Methode ermöglicht auch die Bestimmung von Cadmium, Zink und Blei nebeneinander.

Über die Bestimmung von gelöstem Sauerstoff, besonders in biologischem Material, berichten H. G. Petering und F. Daniels²). Nach einem Hinweis auf die Theorie der Quecksilbertropfelektrode schlagen die Verfasser eine einfache Apparatur zur Bestimmung des Sauerstoffs in einer Lösung vor. Mit Hilfe zweier geeigneter Spannungen werden Diffusionsströme erzeugt, deren Differenz der Konzentration an freiem, gelöstem Sauerstoff proportional ist; hierbei braucht das erforderliche Galvanometer nur eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-7}$ Amp. je Skalenteil zu besitzen. Man benötigt eine Eichkurve, die mit Hilfe bekannter Lösungen an Sauerstoff aufgestellt ist. Wanderungsströme, die durch gelöste Elektrolyte außerdem hervorgerufen werden, beeinträchtigen die Bestimmung nicht; wesentlich ist, daß eine Adsorption reduzierbarer Ionen an Quecksilber weitgehend unterdrückt

¹) Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2990 (1938). — ²) Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2796 (1938).

wird, wie etwa durch Kolloide, Kohlenhydrate, Seifen, Farben, Alkaloide, Proteine, Gelatine und Äthylcellulose; die letzten beiden finden sich sehr oft in biologischem Material. Auch eignet sich Wasser, das durch Filtrierpapier geflossen ist, schon zu diesem Zweck.

Anwendung findet obige Methode auf die Sauerstoffbestimmung bei der Photosynthese sowie bei der Atmung von Algen, Hefe, in Blutzellen und in tierischem Gewebe.

Über die jodometrisch-elektrometrische Bestimmung sehr geringer Mengen von gelöstem Sauerstoff in Wasser und wäßrigen Lösungen berichtet G. A. Perley¹⁾. Sind 0,5 ccm oder noch weniger gasförmiger Sauerstoff in 1 Liter Wasser gelöst, so wird seine übliche jodometrische Erfassung sehr ungenau, zumal die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion sehr von der Natur der Stärke und von der Temperatur abhängt. Der Verfasser schlägt daher die jodometrische Methode nach L. W. Winkler²⁾ mit der Abänderung vor, den Endpunkt der Titration des freien Jods mit Thiosulfatlösung elektrometrisch und nicht mit Hilfe von Stärke anzuzeigen. Als Indikatorelektrode dient eine mit Bleidraht umwickelte Bleiplatte, während die Bezugselektrode die übliche, gesättigte Kalomelektrode darstellt. Der p_H -Wert soll möglichst bei 7 liegen und ist fortlaufend zu kontrollieren.

Weitere Einzelheiten über Probenahme, Prüfung der Reagenzien und Ausführung der Bestimmung findet man in der Originalarbeit.

O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Elisabeth Egenolf.

Literatur. E. H. Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. Vierzehnte Auflage. XVI, 414 Seiten mit 33 Abbildungen. Rascher Verlag, Zürich 1940. Preis geb. RM. 7.80.

Von den früheren Auflagen dieser bekannten Anleitung ist an dieser Stelle³⁾ eine ganze Reihe, zum Teil eingehend, besprochen worden. Es bedarf deshalb nur des Hinweises auf das Erscheinen der neuen Auflage, die dem heutigen Stand unserer Wissenschaft entsprechend bearbeitet worden ist. Das Praktikum vermittelt die Kenntnis sowohl der qualitativen chemischen Analyse als auch der präparativen anorganischen Chemie. Präparate wechseln dabei mit Analyse ab. Das Verständnis der Studierenden für das Verhalten der Elemente und Verbindungen wird dadurch wirkungsvoll gefördert.

R. Fresenius.

Über die schnelle Bestimmung von Sauerstoff in Stahl hat L. Singer⁴⁾ Untersuchungen durchgeführt. Er hat eine sogenannte Stickstoff-Schmelzmethode ausgearbeitet, die der Vakuum-Schmelzmethode⁵⁾

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 11, 240 (1939). — ²⁾ Diese Ztschrft. 53, 665 (1914). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 50, 176 (1911); 53, 279 (1914); 59, 360 (1920); 72, 318 (1927); 82, 88 (1930). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 127 (1940). — ⁵⁾ H. C. Vacher und L. Jordan, Bur. Standards Journ. Res. 7, Nr. 346, 375 (1931); vgl. diese Ztschrft. 92, 211 (1933).

nachgebildet ist. Bei der Vakuum-Schmelzmethode werden die Oxyde mit Hilfe von Graphit reduziert, und zwar im Vakuum bei $1600\text{--}1650^{\circ}\text{C}$, während bei der Stickstoff-Schmelzmethode die Reduktion in Stickstoffatmosphäre bei $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ vor sich geht. Bei beiden Methoden wird der im Metall enthaltene Sauerstoff in Kohlenoxyd übergeführt, das dann entweder maßanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmt wird. Um die bei der Vakuum-Methode erforderliche hohe Temperatur zu erniedrigen, haben verschiedene Autoren Zinn oder Antimon oder Mischungen dieser Metalle angewendet, wodurch die Schmelztemperatur des Stahls herabgesetzt wird. In der vorliegenden Arbeit ist Zinn als Flußmittel verwendet worden.

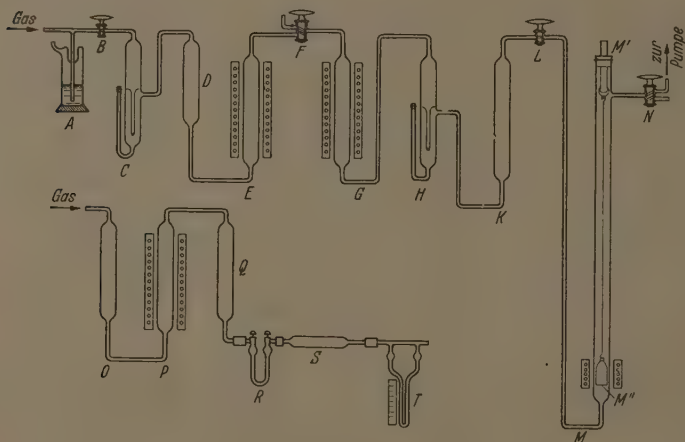


Abb. 11.

Die zur Sauerstoffbestimmung dienende Apparatur ist in Abb. 11 schematisch wiedergegeben. Das aus der Stickstoffbombe kommende Gas durchströmt zunächst die Quecksilbersicherheitsflasche A. Der Gasstrom wird durch den Zweiwegehahn B und durch die Schwefelsäurewaschflasche C reguliert. In dem Ascaritturm D wird etwa vorhandenes Kohlendioxyd absorbiert. E ist ein Turm mit palladiniertem Bimsstein, in dem der in dem Stickstoff enthaltene Sauerstoff mit zugeführtem Wasserstoff bei $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ zu Wasser umgesetzt wird. G ist ein Kupferoxydturm, in dem bei 300°C der überschüssige Wasserstoff gebunden wird. Der Dreiwegehahn F dient dazu, Luft oder Sauerstoff in den Turm G zu leiten, um nötigenfalls das reduzierte Kupferoxyd wieder zu oxydieren. H ist eine Schwefelsäure-Waschflasche und K ist ein Anhydronturm, die beide das in E und G entstandene Wasser zurückhalten sollen, damit der Stickstoffstrom völlig trocken in das aus Quarz bestehende Reaktionsrohr M eintritt. Der Zweiwegehahn L dient zur Regulierung des Gasstromes. Der Graphittiegel M'' ist an einem Draht aus Molybdän oder

Tantal aufgehängt. Dieser Draht ist mittels eines andern Drahtes an der Glasröhre M' befestigt. Mittels des Dreiwegehahnes N kann das System mit einer Vakuumpumpe verbunden werden.

Jedesmal, wenn eine neue Probe in das Rohr M eingebracht wird, gelangt Luft hinein, die dann vor Beginn der Analyse entweder durch 10 Min. langes Durchspülen mit Stickstoff oder aber vorteilhafter mittels der Vakuumpumpe entfernt werden muß. Aus dem Rohr M gelangt das Gas in den mit Glaswolle gefüllten Turm O, in dem etwaiger Kohlenstaub zurückgehalten wird. P ist ein Kupferoxydturm, in dem das in M' entstehende Kohlenoxyd bei 300° C zu Kohlendioxyd oxydiert wird. Q ist ein zweiter Anhydronturm. R ist ein gewogenes Absorptionsrohr mit Ascarit und Anhydron, S ist noch ein Sicherheitsrohr mit Anhydron und T ist ein Strömungsmesser.

Durchführung der Bestimmung. Wenn das Absorptionsrohr R an seinem Platz ist und das Gas durch den Apparat strömt, schließt man den Hahn L, so daß nunmehr das Gas durch A entweicht. Jetzt wird der Graphittiegel M'' mit der Stahlprobe (in Form eines massiven Zylinders) in das Reaktionsrohr M gebracht. Darauf wird M durch den Hahn N mit der Vakuumpumpe verbunden. Nach 1 Min. wird N um 90° gedreht, so daß M evakuiert bleibt. Nun wird die elektrische Heizvorrichtung eingeschaltet und Hahn L geöffnet, sodaß der Stickstoff in M schließlich unter einem höheren als dem atmosphärischen Druck steht. Dann (nach etwa 3 Min.) wird N so gedreht, daß das Gas durch das gesamte System fließt. Der Gasstrom wird auf etwa 200 ccm je Min. eingestellt. Der Graphittiegel mit der Probe kommt kaum 2 Min. nach Einschalten des Heizstromes auf 1200—1250° C und wird bei dieser Temperatur gehalten. 15 Min. nach Einschalten des Heizstromes nimmt man das Absorptionsrohr R ab und wägt es. Eine Sauerstoffbestimmung kann also in weniger als 20 Min. beendet sein. Außerdem muß noch ein Blindversuch ausgeführt werden.

In der Originalarbeit finden sich außer weiteren Einzelheiten der Apparatur und des Verfahrens noch mehrere Tabellen sowie eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse.

Elisabeth Egenolf.

Über die Analyse von freiem Natriumcyanid in Messingbädern haben W. M. McNabb und S. Heiman¹⁾ vergleichende Untersuchungen angestellt. Zunächst haben die Verfasser an einem einfacheren Beispiel, nämlich an einem Cyanid-Kupferbad, die Mindestkonzentration an Natriumcyanid zu ermitteln versucht, die zur Erzielung einer klaren Lösung nötig ist. Dabei hat sich gezeigt, daß ein Zusatz von 1 Äquivalent Natriumcyanid auf 1 Äquivalent Kupfercyanid keine klare Lösung von Natriumkupfercyanid ergibt. Bei weiterem Zusatz klärt sich die Lösung zwar allmählich auf, doch selbst bei einem Zusatz von 2 Äquivalenten Natriumcyanid auf 1 Äquivalent Kupfercyanid bleibt immer noch eine gewisse Trübung bestehen.

Dieser Befund gibt einen Begriff von den Schwierigkeiten, die der

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 12, 161 (1940).

Bestimmung des freien Natriumcyanids in Messingbädern entgegenstehen. Von den verschiedenen bisher veröffentlichten Verfahren scheint den Verfassern dasjenige von L. C. Pan¹⁾ verhältnismäßig am geeignetsten. Pan fügt zu 10 *ccm* der zu untersuchenden Messinglösung 4,3 g Kaliumjodid (14,3 *ccm* 30%iger KJ-Lösung) und so viel Wasser, daß das Volumen am Ende der Titration 70 *ccm* beträgt. Die Lösung wird mit 0,1 n-Silbernitratlösung bis zum Auftreten einer schwachen bläulichen Opaleszenz titriert. Den Gehalt an freiem Natriumcyanid im Liter findet man durch Multiplikation der Anzahl *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung mit 0,980.

Nach der Methode von Pan erhält man reproduzierbare und brauchbare Werte, jedoch nur dann, wenn man ganz bestimmte Bedingungen sorgfältig einhält und die Grenzen berücksichtigt. Es ist noch experimentelle Arbeit nötig, um die quantitativen Beziehungen zwischen dem freien Cyanid und den verschiedenen Eigenschaften des Bades sowie des Messingüberzuges zu ermitteln.

Elisabeth Egenolf.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Edith Kroupa.

Literatur. Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie. X, 391 Seiten mit 40 Abbildungen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1940. Preis geb. RM. 28.80.

Unter dem Titel „Organische Chemie in Einzeldarstellungen“ geben H. Brederick und Eugen Müller eine Sammlung heraus, die zusammenfassende Darstellungen der verschiedensten Gebiete der organischen Chemie bringen wird. Es soll damit einer weiteren Zersplitterung der deutschen chemischen Literatur vorgebeugt und das Auffinden des einschlägigen Schrifttums erleichtert werden. Als erster Band dieser Sammlung liegt das Buch von Eugen Müller vor „Neuere Anschauungen der organischen Chemie“, das auf Anregung von A. Butenandt geschrieben worden ist.

Neben der Strukturlehre, deren in ihren Grenzen gleichbleibender Wert unbestritten ist, hat die Elektronentheorie für die organische Chemie in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Eugen Müller erklärt Eigenschaften und Reaktionen organischer Verbindungen unter Berücksichtigung wichtiger Naturstoffe auf Grund der neueren Anschauungen; dabei erfolgt die Einteilung nach dem Bindungszustand des Kohlenstoffatoms. Der erste Abschnitt behandelt die einfache Atombindung, der nächste die doppelte, der folgende die dreifache Atombindung. Das vierte Kapitel behandelt die freien Radikale, ein weiterer Abschnitt intramolekulare Änderungen der Struktur, das Schlußkapitel Konstitution und Farbe. Besonders betont werden die Versuchsergebnisse, die zu den neuen theoretischen Erkenntnissen geführt haben. Auf Reaktionskinetik

¹⁾ Metal Ind. 30, 402 (1932); vgl. diese Ztschrft. 95, 291 (1933). — Trans. Electrochem. Soc. 62, 63 (1932).

und Katalyse wird nicht eingegangen. Das Buch ist nicht nur für Chemiker bestimmt, sondern auch für chemisch interessierte Physiker und Biologen.

L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. 27. Auflage, bearbeitet von H. Wieland. XV, 443 Seiten mit 58 Abbildungen. Verlag von Walter De Gruyter & Co., Berlin 1940. Preis geb. RM. 12.—.

Seit Jahrzehnten gehört der Gattermann zu den Büchern, die jeder deutsche Chemiker kennt; die meisten von uns haben nach ihm gearbeitet und verdanken ihm einen Teil ihres Wissens und Könnens. In der vorzüglichen Bearbeitung von H. Wieland hat das Buch noch gewonnen¹). Die neue Auflage weist gegenüber der vorigen manche Veränderung auf, die zeigt, wie sehr Wieland bestrebt ist, dem Werk seine führende Stellung zu erhalten. So ist ein neuer Abschnitt hinzugekommen, der die organische Gruppenanalyse behandelt, was sehr zu begrüßen ist; auch sind einige Präparate neu aufgenommen worden, bei denen man modernere Methoden kennen lernt, wie die Oxydation mit Selendioxyd oder die Verwendung organischer Lithiumverbindungen. Dafür sind an anderer Stelle Streichungen vorgenommen worden, so daß der Umfang des Buches derselbe geblieben ist.

Ausdrücklich wird hervorgehoben, daß das Werk kein Lehrbuch der organischen Chemie sein soll und daß aus diesem Grund von der Besprechung schwebender theoretischer Fragen abgesehen und die Elektronentheorie der chemischen Bindung nicht erörtert wird.

W. Langenbeck, Lehrbuch der organischen Chemie. Zweite verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 537 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940. Preis geb. RM. 15.—.

Vor kaum mehr als zwei Jahren ist an dieser Stelle²) auf das Erscheinen dieses ausgezeichneten Buches hingewiesen worden, das heute schon in zweiter Auflage vorliegt. Die starke Nachfrage zeigt, daß das Buch einem Bedürfnis entspricht. Die Möglichkeit, Ergänzungen vorzunehmen und sein Werk weiter auszugestalten, hat Langenbeck in geschickter Weise benutzt. Er hat die neuesten Fortschritte der organischen Chemie in geeigneter Weise eingefügt. So finden sich neue klare Angaben über Nylonseide, den Mesomeriebegriff, Prontosil, das Krebsproblem, über Virusproteine, Vitamin K, Krozin, Gallenfarbstoffe usw., um nur einige Stichworte zu nennen. Um den Umfang des Buches nicht vermehren zu müssen, hat der Verfasser einige entbehrliche Abschnitte weggelassen. Die neue Auflage wird dem Buch sicher viele neue Freunde gewinnen.

R. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Alkaloide. Eine Bemerkung zu der Arbeit von Margaret E. Zerbey, M. T. Orinick und M. L. Willard³) über vergleichende mikroskopische

¹) Vgl. diese Ztschrft. 105, 299 (1936); 111, 34 (1937/38). — ²) Vgl. diese Ztschrft. 115, 443 (1938/39). — ³) Mikrochemie 21, 171 (1937); vgl. diese Ztschrft. 115, 453 (1938/39).

Prüfung von Anabasin und ihm verwandter Verbindungen, seine Reinigung und einige seiner physikalischen Konstanten wurde von A. G. Sokoloff¹⁾ veröffentlicht, in der er darauf hinweist, daß die von den Verfassern vorgeschlagene Trennungsmethode des Anabasins von Lupinin mit Hilfe fraktionierter Vakuumdestillation wohl einfacher ist, als der Weg über Benzoylierung oder Nitrosierung des Alkaloids, daß aber die Ausbeute wegen der nahe beisammen liegenden Siedepunkte sehr gering ist und das so erhaltene Produkt nach den mitgeteilten physikalischen Konstanten nicht rein zu sein scheint. Demgegenüber erinnert er an das schon früher von ihm beschriebene²⁾ kieselfluorwasserstoffsäure Salz des Anabasins, das eine Abtrennung der Base aus dem Gemisch der Anabasis-Alkaloide ermöglicht. Da das Anabasin bei geeigneter Alkoholkonzentration quantitativ gefällt wird, konnte darauf eine neue analytische Bestimmungsmethode gegründet werden. Die Unlöslichkeit der charakteristischen nadelförmigen Krystalle in Methylalkohol ermöglicht außerdem eine scharfe Unterscheidung von dem entsprechenden Salz des Nicotins.

Edith Kroupa.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. W. Riedel und G. Roeder, Leitfaden der Untersuchungstechnik im milchwirtschaftlichen Laboratorium. Herausgegeben von Dr. N. Gerbers Ges. m. b. H., Leipzig C 1. 1940. 399 Seiten mit 197 Abbildungen und 2 Tafeln. Preis geb. RM. 6.80.

Das vorliegende Buch, das aus der Praxis der Milchuntersuchung heraus für die Praxis geschrieben worden ist, darf als Neuauflage der seinerzeit von W. Riedel verfaßten Schrift „Praktische Methoden zur Prüfung von Milch und Molkereiprodukten“ angesehen werden. Es ist nicht für Chemiker bestimmt, sondern für Molkereifachleute; deshalb behandelt unter dem Titel „Allgemeine Regeln“ der I. Teil mancherlei Dinge, die dem Chemiker geläufig und vertraut sein müssen, z. B. das Abmessen von Flüssigkeiten, das Wägen, den Gebrauch des Thermometers und vieles andere mehr. Für den Praktiker im Molkereibetrieb sind die knappen, klaren Ausführungen dieses Teils aber besonders wichtig. Er lernt Ordnung und Sauberkeit und wird mit den Apparaten und Geräten bekannt gemacht, deren er bei der Untersuchung der Milch bedarf. Wichtig ist, auch für Chemiker, der Anhang: Einiges über Zusammensetzung und Eigenschaften der Milch. Das gleiche gilt auch für den II. Teil, der die einzelnen Untersuchungsverfahren behandelt, und zwar die Fettbestimmung in der Milch, im Rahm, im Käse, ferner die Ermittlung des Wassergehalts in der Milch und in Molkereiprodukten, den Nachweis von Verfälschungen, die Untersuchung der Milch auf Ver-

¹⁾ Mikrochemie 23, 147 (1937/38). — ²⁾ Chem. pharm. Ind. (russ.) 1935, Nr. 3, S. 162.

änderungen in ihrer Zusammensetzung sowie auf Fehler infolge von Eutererkrankungen. Es folgen Kapitel über Tauglichkeitsuntersuchungen von Milch und Milcherzeugnissen, über bakteriologische Untersuchungen in der Milchwirtschaft, über den Nachweis fremder Zusätze in Milch und Milcherzeugnissen. Den Schluß bilden Ausführungen über die Untersuchung der Molkereihilfsstoffe. Als solche sind zu nennen das Wasser, das Salz, das Lab, die Butter- und Käsefarben, das Pergamentpapier, die Schmieröle.

Daß zur Fettbestimmung nur das Gerbervverfahren herangezogen wird, ist zu verstehen, da das Buch für den Molkereipraktiker bestimmt ist, der andere Methoden kaum anwenden wird. Im übrigen wird auch der Chemiker, der sich mit der Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten beschäftigt, das Buch in vielen Fällen heranziehen können. Hervorzuheben ist die reiche Ausstattung mit Abbildungen, die das Verständnis wesentlich erleichtern.

R. Fresenius.

Tabakuntersuchungen. Die Änderung des Chlorophyllgehaltes von Tabaken während der Fermentierung haben

L. Barta und Z. Marschek¹⁾ mit Hilfe des Pulfrich-Photometers festzustellen versucht. Sie gingen dabei von der Ansicht aus, daß sich auch ein Unterschied zwischen den hellen und den dunklen Tabaken ergeben müßte. Um zuerst die Frage zu klären, welches Farbfiler anzuwenden ist, damit die Farbe dem Beerschen Gesetz folgt, wurden alkoholische Auszüge aus fermentierten und unfermentierten Tabaken sowie auch solche aus gelbgefärbten Blättern anderer Pflanzen hergestellt. Die Auszüge wurden aus 1 g des pulverisierten Blattes durch Ausziehen mit 50 ccm Alkohol hergestellt und kamen stets nach der Filtration zur Anwendung. Die Ex-

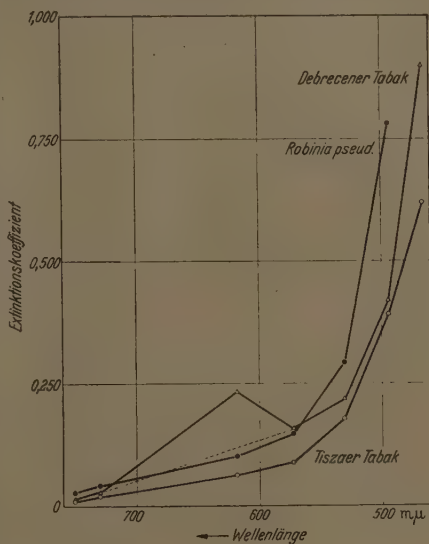


Abb. 12.

tinktionskurven von Tiszaer Tabak, der keinen grünen Farbton zeigte, sowie die des gelben Akazienblattes und des grünlichen Debrecener Tabaks zeigt die Abbildung 12. Da die mit dem Farbfiler S 61 gemessenen Absorptionswerte aber nicht nur die Menge des Chlorophylls,

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 76, 358 (1938).

sondern auch die des gelben Farbstoffes anzeigen, wurde der relative Chlorophyllgehalt wie folgt berechnet: Da die gelben Akazienblätter und der gelbe Tiszaer Tabak keine Steigung zwischen 729 und 572 $m\mu$ anzeigen, kann man diese Punkte mit einer geraden Linie verbinden. Die grünlich gefärbten Blätter des Debrecener Tabaks zeigen zwischen den genannten Werten einen Sprung; mißt man nun die Abweichung im Punkte 610 von der Geraden und der durch den Chlorophyllgehalt im Debrecener Tabak erhaltenen Linie, so kann man die Größe des Chlorophyllgehaltes berechnen und als Extinktion ausdrücken. Die Versuche, welche mit den Farbfiltern S 72, S 61 und S 57 an verschiedenen Tabaken der Sorten Szegeder-, Rosen-, Debrecener-, Tiszaer- und Kapa-Tabak durchgeführt wurden, zeigten, daß der Chlorophyllverlust bei der Fermentation wohl 50—60%, im Kapa-Tabak 29%, beträgt, daß jedoch das Chlorophyll nicht völlig verschwindet. Barta und Marschek führen den unangenehmen Geruch, den besonders solche Tabake beim Verbrennen geben, deren Blätter mit einem grünlichen Farbton zur Fermentierung gelangen, auf deren restlichen Chlorophyllgehalt zurück, während A. Wenusch¹⁾ der Ansicht ist, daß der unangenehme Glimmgeruch mancher Tabake durch Eiweißstoffe hervorgerufen wird. Wenusch hat folgende Versuche dazu angestellt. Vital geerntete, unfermentierte Tabakblätter wurden, nachdem die Hauptrippen der Länge nach aufgeschlitzt waren, getrocknet und pulverisiert. Das Pulver wurde dann im Soxhlet-Apparat nacheinander mit Äther, Alkohol und Wasser erschöpfend ausgezogen, doch blieb der unangenehme Glimmgeruch bestehen. Außerdem wurden ebenso vorbereitete Tabakblätter mit ammoniakhaltigem Wasser der Verdauung durch Trypsin ausgesetzt, wobei sie den schlechten Glimmgeruch zum größten Teil verloren. Aus diesen Versuchen schließt Wenusch, daß der schlechte Glimmgeruch unfermentierter Tabakblätter nicht vom Chlorophyll, das ja restlos entfernt war, sondern — wenigstens in der Hauptsache — von Eiweißstoffen hervorgerufen wird.

Zur Bestimmung der reduzierenden Körper des Tabaks haben A. Wenusch und R. Schöller²⁾ einen Arbeitsgang ausgearbeitet, um den Abbau dieser reduzierenden Kräfte zu beobachten. Zu deren Bestimmung gibt man in einige 50 *ccm*-Kolben je 10 *ccm* des Tabak-Preßsaftes zu 40 *ccm* einer 1%igen Fructoselösung und mischt gut durch. Von dieser Mischung pipettiert man aus einem Kolben je 10 *ccm* in verschiedene 50 *ccm*-Kölbchen, setzt zu jedem Anteil eine Messerspitze Calciumcarbonat hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad, um die Eiweißstoffe zu koagulieren. Sodann füllt man mit Wasser auf 50 *ccm* auf und filtriert in ein 240 *ccm*-Becherglas. Kölbchen und Filter spült man mit 20 *ccm* destilliertem Wasser nach. Diese 70 *ccm* Filtrat versetzt man mit 30 *ccm* Fehlingscher Lösung und erhitzt alles 20 Min. lang in einem kochenden Wasserbad; dann gibt man 100 *ccm* kaltes Wasser hinzu und filtriert. Man wäscht den Rückstand auf dem Filter gut aus, trocknet ihn scharf und verascht ihn über einem Becherglas. Den verbleibenden

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 78, 46 (1939). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 77, 488 (1939).

Rückstand behandelt man mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und heißer verdünnter Schwefelsäure, macht die Lösung zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds schwach ammoniakalisch und darauf mit verdünnter Schwefelsäure wieder schwach sauer. Dann filtriert man die Lösung in ein Elektrolysengefäß nach F. Pregl und H. Poda¹⁾, in dem man das Kupfer elektrolytisch niederschlägt und nach dem Trocknen zur Wägung bringt. Das gewogene Kupfer berechnet man auf Fructose und multipliziert den erhaltenen Wert mit 10. Die nicht verarbeiteten Kölbchen mit der Fructose-Preßsaftmischung bewahrt man bei einer Temperatur von nicht über 20° auf und wiederholt die Bestimmung nach 5 Tagen. Die so ermittelten Werte geben ein Maß für die die Gesamt-reduktion herabsetzenden Kräfte des Preßsaftes. Nach den Untersuchungen der Verfasser bauen die Blätter stärker ab als die Stengel und ebenso auch die vollblühenden Pflanzen und die Samenpflanzen stärker als die vor der Blüte stehenden.

Zur Klärung der Frage, ob die chemische Untersuchung der Tabake eine Beurteilung der verschiedenen Tabaksorten gestattet, hat K. Gärtner²⁾ mehrere ungarische Gartentabake und verschiedene kultivierte Sorten chemisch untersucht, wobei er den von A. Wenusch³⁾ dazu vorgeschlagenen Analysengang benutzte. Die einzelnen Jahrgänge gleicher Sorten zeigten dabei wohl teilweise große Unterschiede, durch die aber die Sortenmerkmale nicht geändert wurden. Alle untersuchten Tabake gehörten der alkalischen Gruppe an, und die Gartentabake zeigten die höchsten p_H -Werte. Gärtner fand aber, daß das Verhältnis gewisser Bestandteile, wie der löslichen Kohlenhydrate, der Polyphenole, der Citronensäure, des Nicotins, des Eiweißes, des Gesamt-Stickstoffs, der Asche und der Oxalsäure sowie schließlich des p_H -Wertes, einen Faktor ergibt, den er als relativen Wert bezeichnet, während man aus den qualitativen Eigenschaften der Tabake wie Schärfe, Milde und Aroma den wirklichen Qualitätsfaktor berechnen kann. Aus diesen beiden Zahlen erhält man einen Wert, nach dem man die verschiedenen Sorten einteilen und beurteilen kann. Nach Gärtners Ansicht gestattet die chemische Untersuchung, die verschiedenen Tabaksorten ebenso genau zu beurteilen, wie sie sonst auch vom Praktiker beurteilt werden.

I. Vlădescu und I. Zaporojanu⁴⁾ haben ihre Untersuchungen über die Eiweißstoffe des Tabaks⁵⁾ auch an Tabakblättern fortgesetzt, wobei sie wiederum die Bestimmungsmethoden nach F. Barnstein⁶⁾ und E. Mohr⁷⁾ benutzten. Beide Methoden sind in ihren Unterschieden abhängig vom Untersuchungsmaterial, und das Verhältnis Stickstoff-Mohr zu Stickstoff-Barnstein nimmt vom Entstehen bis zum Vergehen des Blattes ab. Diese Unterschiede führen die Verfasser

¹⁾ F. Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 185 bis 190. Verlag Julius Springer, Berlin 1930. — ²⁾ Magyar. chem. Folyóirat 45, 19 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II 1800 (1939). — ³⁾ Fachl. Mitt. d. Österr. Tabakregie 3, 6 (1932). — ⁴⁾ Bul. Cultiv. Ferment. Tutunului 27, 186 (1938); durch Chem. Zentrbl. 109, II, 3871 (1938). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. 118, 204 (1939/40). — ⁶⁾ Vgl. diese Ztschrft. 63, 472 (1923). — ⁷⁾ Vgl. diese Ztschrft. 84, 138 (1931).

darauf zurück, daß gewisse Stickstoffverbindungen, durch die die Unterschiede hervorgerufen werden, sich bei der Reifung und dem Verwelken des Blattes ansammeln.

Zur Kenntnis des Tabaknicotins hat C. Pyriki¹⁾ eine neue Arbeit veröffentlicht. In dieser weist er einleitend auf seine früher gemachten²⁾ und auch von W. Preiß³⁾ bestätigten Angaben hin, daß bei der Wasserdampfdestillation des Tabaks mit Magnesiumoxyd-Alkalisierung bis zur negativen Kieselwolframsäure-Reaktion in den Rückständen wieder Nicotin auftritt, wenn man diese mit Kaliumcarbonat oder Natriumhydroxyd stärker alkalisiert. Auch fand W. Preiß ebenso wie C. Pyriki, daß bei überseeischen Tabaken (Zigarren- und Pfeifentabake) das Wiederauftreten von Nicotin in stärkerem Maße stattfindet als bei orientalischen Tabaken. Preiß vermutet daher, daß es sich beim Wiederauftreten von Nicotin in den Rückständen der Wasserdampfdestillation um ein durch Natronlauge und Luft zu Nicotin oxydierbares nichtflüchtiges Nebenalkaloid handelt, und hat durch Zugabe von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd dieses partielle Auftreten von Nicotin in kurzer Zeit zu Ende geführt. E. Waser und Marta Stähli⁴⁾ hatten ebenso wie Pyriki⁵⁾ vorgeschlagen, an Stelle von Magnesiumoxyd mit Kaliumcarbonat oder Natronlauge zu alkalisieren, Preiß jedoch ist der Ansicht, daß das dadurch mehr gefundene Nicotin von der Oxydation des von ihm vermuteten Nebenalkaloids herrührt. Pyriki versucht nun die Frage zu klären, ob das in solchen Fällen mehr gefundene Nicotin bereits im Tabak vorhanden ist, oder ob es erst durch die oxydative Wirkung der Natronlauge aus einem anderen Stoffe entsteht. Schon früher⁶⁾ hat Pyriki festgestellt, daß das partiell auftretende Nicotin durch sein optisches Drehungsvermögen und den Schmelzpunkt seiner Pikrolonate vom l-Nicotin abwich. Die ausgeführten, sehr eingehenden Untersuchungen führen Pyriki zu dem Schluß, daß man den Tabak nicht mit Magnesiumoxyd, sondern mit Natronlauge oder Kaliumcarbonat alkalisieren soll, um alles Nicotin zu erfassen, da das dabei mehr gefundene Nicotin nicht durch Umwandlung irgendeines Körpers entsteht, sondern bereits im Tabak vorhanden ist. Sind Nebenalkaloide vorhanden, so können dieselben sowohl bei der Magnesiumoxyd- als auch bei der Laugenalkalisierung mit dem Wasserdampf übergehen, und diese können dann nach dem Trennungsvorgang von P. König⁷⁾ abgetrennt werden.

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. L. Hänel.

Literatur. Fritz Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie. Photomechanischer Nachdruck der zweiten, in den Jahren

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 77, 379 (1939). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 100, 361 (1935). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 118, 203 (1939). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. 94, 63 (1933). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. 100, 361 (1935). — ⁶⁾ Pharm. Zentralhalle 77, 125, 128 (1936). — ⁷⁾ A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie 6, S. 296, Berlin 1934.

1928—1932 erschienenen Auflage. 10 Bände, Text und Sachverzeichnis, mit 3175 Abbildungen. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1940. Gebunden RM. 348.—.

Da die zweite Auflage der bekannten Enzyklopädie der technischen Chemie vergriffen ist, hat sich der Verlag dazu entschlossen, einen unveränderten Nachdruck herauszugeben, da die Nachfrage nach dem unentbehrlichen Werk anhält und die Herausgabe einer neuen, dritten Auflage wegen der Zeitverhältnisse verschoben werden muß. Es kann hier auf die Besprechungen der verschiedenen Bände der zweiten Auflage des Werkes an dieser Stelle¹⁾ verwiesen werden. R. Fresenius.

Beiträge zur Öllackanalyse gibt C. P. A. Kappelmeier²⁾. Die Trennung von Lackkörper und Lösungsmittel wird mit Hilfe einer neuen Apparatur durch Wasserdampfdestillation vorgenommen. Der von J. Oster³⁾ empfohlene Destillationsapparat besitzt einige Mängel, da das aufsteigende Rohr über dem Siedekolben als Rückflußkühler wirkt. Ein weiterer Mangel des Apparates besteht darin, daß das Destillat noch warm in die Meßröhre gelangt. Auf dem Grundgedanken des Apparates nach Oster aufbauend, wird aus einem Erlenmeyerkolben A aus Pyrex- oder Duranglas von 1000 ccm Inhalt das Destillat durch eine mit Asbestschnur isolierte Röhre B zu einem Kühler C geführt, der mit einer U-förmigen Röhre D in Verbindung steht. Das andere Ende dieses U-Rohres ist durch einen Glashahn F an die Röhre B angeschlossen. Die rechte Hälfte der Röhre D besteht aus einer normalen Bürette von 25 ccm Inhalt, an die bei E ein Ablasshahn angeschmolzen ist. Bei G ist der Apparat offen (Abb. 13).

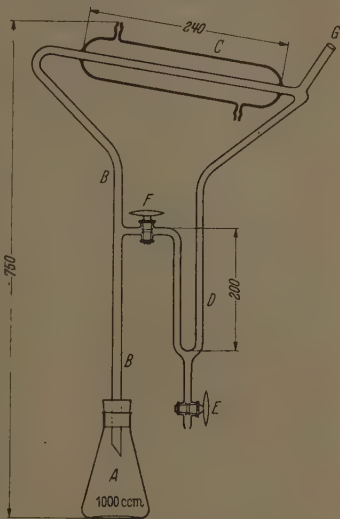


Abb. 13.

Zur Untersuchung blanker Lacke füllt man in den Kolben A 200 bis 300 ccm Wasser und eine genaue Einwage des Lackes ein. Die Röhre D wird durch G mit Wasser gefüllt, bis dieses durch den geöffneten Hahn F in das Rohr B überläuft.

Das Destillat scheidet sich in der Bürette D in zwei Schichten ab; in der Regel ist die oberste Schicht das Lösungsmittel. Das Wasser fließt selbsttätig durch F und B zurück nach A. In den bei der Farben- und Lackanalyse sehr seltenen Fällen, daß das Lösungsmittel spezifisch

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 76, 392 (1929); 79, 313 (1930); 80, 85 (1930); 83, 477 (1931); 85, 235 (1931); 89, 232 (1932); 91, 387 (1933). — ²⁾ Farben-Ztg. 42, 509, 535 und 561 (1937). — ³⁾ Farben-Ztg. 38, 210 (1932).

schwerer ist als Wasser, muß es als untere Schicht von Zeit zu Zeit abgelassen werden. In der Regel dauert eine Destillation $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.; nach ihrer Beendigung läßt man über Nacht stehen und liest dann das Volumen des abdestillierten Lösungsmittels ab.

Zur weiteren Untersuchung und Identifizierung wird das Destillat getrocknet; der Siedepunkt, die Bromzahl, die Verseifungszahl, die Refraktion und Dispersion sowie das spezifische Gewicht werden nach den üblichen Methoden bestimmt.

In der gleichen Weise ermittelt man den Gehalt flüchtiger Verdünnungsmittel in Anstrichfarben. Um zu vermeiden, daß sich die Farbe am Boden des Kolbens festsetzt, verwendet man zur Dampfentwicklung statt Wasser eine 40%ige Calciumchloridlösung.

Mit dem neuen Apparat läßt sich auch der Wassergehalt von Anstrichstoffen leicht feststellen. Die zu untersuchende Probe erhitzt man im Kolben A mit einer genügenden Menge Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden, fängt das abgetriebene Wasser und den überdestillierten Tetrachlorkohlenstoff wiederum in D auf und mißt die obere Schicht, das Wasser. Der Wassergehalt von Anstrichstoffen läßt sich so leichter und genauer bestimmen als mit dem Verfahren nach J. Marcusson¹⁾ mit Xylol als Destillationsflüssigkeit.

Der nach beendigter Dampfdestillation im Kolben A zurückbleibende Lackkörper ist selbst nach stundenlangem Kochen kaum nennenswert verändert. Lediglich Lacke mit hohem Alkydharzgehalt spalten geringe Mengen von Phthalsäure ab, die mit dem Destillat übergehen.

Zur weiteren Untersuchung des Lackkörpers wird von dem im Kolben A befindlichen Wasser dekantiert, der Rückstand in Äther gelöst, die ätherische Lösung zur Entfernung anorganischer Bestandteile mit 4 n-Salzsäure ausgeschüttelt und mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Der salzsaure Auszug wird auf das Vorhandensein von Blei, Mangan, Kobalt, Zink, Calcium und Eisen untersucht. Ist genügend Analysesubstanz vorhanden, so können diese Metalle auch in der Asche des Lackkörpers bestimmt werden. Die ätherische Lacklösung wird abgedampft und der Rückstand weiter untersucht.

Eigene Versuche und die Nacharbeitung des Verfahrens der partiellen Lackkörperverscifung von Hans Wolff und G. Zeidler²⁾ ergaben, daß die genannte Methode durch keine bessere Arbeitsweise zu ersetzen ist.

Der Nachweis von Phenolharzen in Öllacken wird folgendermaßen vorgenommen: 2—3 g des zu prüfenden Lackkörpers oder eine entsprechende Menge Klarlack löst man in möglichst wenig Benzol und vermischt in einer Porzellanschale mit 20 ccm einer alkoholischen n-Kalilauge. Dann wird auf einem Dampfbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand nochmals mit 20 ccm alkoholischer n-Kalilauge versetzt und anschließend abgedampft. Das Verseifungsprodukt wird in 10 ccm alkoholischer n-Kalilauge aufgenommen, die Lösung abgekühlt, filtriert und mit 1—2 ccm einer Lösung von Echtrotsalz 3 GL³⁾, die aus 0,5 g

¹⁾ D. Holde und W. Bleyberg, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl., S. 117 (1933). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 116, 209 (1939). — ³⁾ Eine haltbare Diazoverbindung von 2-Nitro-4-chlor-anilin.

des Salzes in 5 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 4 n-Salzsäure hergestellt worden ist, versetzt. Bei Anwesenheit von Phenolharzen tritt eine intensive Rotfärbung auf; die gleichzeitig stattfindende Abscheidung von Kaliumchlorid und anderen anorganischen Salzen erschwert mitunter die Erkennung der Färbung; in diesem Falle zentrifugiert man den Niederschlag ab. Der Nachweis benötigt zu seiner Durchführung etwa 1 Stde. Kopallacke und andere phenolharzfreie Öllacke geben unter den vorgeschriebenen Bedingungen mitunter ebenfalls Verfärbungen, die aber deutlich von der Farbreaktion der Phenolharze unterschieden sind.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der in Öllacken enthaltenen Phenolharzmengen ist recht schwierig zu entwickeln. Durch mehrstündige Verseifung mit butylalkoholischer n-Kalilauge läßt sich zwar die vollständige Zerlegung eines aus Ölen und modifizierten Phenolharzen bestehenden Lackkörpers leicht erzielen, die Aufarbeitung des Ansatzes stieß jedoch auf bis jetzt noch nicht zu behebende Schwierigkeiten.

Die früher¹⁾ beschriebene Methode zur Bestimmung des Phthalsäuregehaltes in Lackkörpern und Kunststoffen wurde wiederholt angegriffen. Demgegenüber wird festgestellt, daß das Salz von der Zusammensetzung $C_8H_4O_4K_2 \cdot C_2H_5OH$ beim Trocknen im Vakuum erst nach etwa 60 Stdn. wägbare Mengen an Alkohol verliert²⁾. In Übereinstimmung mit E. Rossmann³⁾ wird gefunden, daß selbst geringe Mengen Wasser bei dieser Phthalsäurebestimmung stören. Statt 95–96%igem Alkohol, wie in der Originalvorschrift angegeben, wird deshalb nunmehr absoluter, mit 5% Methylalkohol vergällter Äthylalkohol vorgeschrieben. Die Phthalsäurebestimmung wird durch Anwesenheit von Harnstoffharzen nicht gestört; die erhaltenen Resultate sind zuverlässiger als die mit der Bleiphthalatmethode nach Fonrobert und Münchmeyer erhaltenen Werte.

L. Hänel.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Anorganische Bestandteile in biologischen Stoffen. Es ist oft üblich, den Anteil an anorganischen Substanzen von biologischen Substraten durch Bestimmung des Aschegehaltes zu charakterisieren. Dies ist natürlich nur unter sehr großen Vorbehalten möglich, denn die Menge und die Art der Asche sind stark abhängig von der Art der Veraschung und von den in der Asche enthaltenen Kationen und Anionen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, betont N. W. Romenski⁴⁾, daß die Bestimmung des Aschegehaltes von Weizen oder grauer Hirnsubstanz des Menschen zwecklos ist, da beim Glühen unkontrollierbare Verluste entstehen. Diese Verluste zeigen zwar eine Abhängigkeit vom Phosphorgehalt, aber der Gesamtverlust kann nicht allein durch den Phosphorsäuregehalt erklärt werden.

¹⁾ C. P. A. Kappelmeier, *Farben-Ztg.* 40, 1141 (1935) und 41, 161 (1936). — ²⁾ A. Ruff und A. Krynicki, *Farben-Ztg.* 41, 111 (1936); E. Fonrobert und A. Münchmeyer, *Farben-Ztg.* 41, 747 (1936). — ³⁾ *Angew. Chem.* 50, 113 (1937). — ⁴⁾ *Arch. Sci. biol. (russ.)* 38, 461 (1935); durch *Ber. ges. Phys.* 91, 244 (1935) u. *Chem. Zentrbl.* 108, I, 4402 (1937).

Über die Bestimmung des Calciums ist im Anschluß an den früheren Bericht¹⁾ nachzutragen, daß nach P. Muller²⁾ ohne vorherige Eiweißfällung alles Calcium quantitativ gefällt werden kann, während nach Fällung des Eiweißes zu hohe Werte erhalten werden, die nach Ansicht des Autors durch Mitfällung von Aminosäuren verursacht sein sollen. Dies ist aber nicht sehr wahrscheinlich, und der Autor gibt für seine Ansicht keine Belege. Es scheint eher möglich, daß nach der Eiweißfällung auch Calcium, welches vorher an Eiweiß gebunden war und noch nicht erfaßt worden ist, mitbestimmt wird. F. C. McLean und A. B. Hastings³⁾ benutzen zur Calciumbestimmung den bekannten Test mit dem Froschherzen, bringen aber methodisch nichts Neues. Der Verlust des Calciums durch die Faeces findet fast ausschließlich in Form von Kalkseifen statt. Die Demineralisation ist also in solchen Fällen, wie L. Brull und G. Barac⁴⁾ hervorheben, lediglich eine Folge der gestörten Fettresorption.

Unter den Kationen nimmt das Natrium wegen seiner überwiegenden Menge eine wesentliche Rolle ein. Die Fällung mit Zinkuranylacetat hat sich eingebürgert und gut bewährt. An Stelle der titrimetrischen Bestimmung des Niederschlages geben nun W. S. Hoffman und Bess Osgood⁵⁾ eine colorimetrische Modifikation, indem sie die durch Uranylsalze und Ammoniumrhodanid entstehende Farbe colorimetrisch bestimmen.

Reagenzien. 1. Uranylreagens. Man mischt in einem Kolben 80 g Uranylacetat und 48 g 30%iger Essigsäure und fügt Wasser bis 520 g zu; in einen zweiten Kolben kommen 220 g Zinkacetat, 24 g 30%iger Essigsäure und Wasser bis zu 520 g. Beide Gefäße werden getrennt auf dem Wasserbad bis zur Lösung der Salze erwärmt, dann wird der Inhalt beider Gefäße gemischt, worauf zur Sättigung 0,2 g Tripelsalz zugesetzt werden. Vor dem Gebrauch wird ein Teil durch ein aschefreies Filter gegossen. 2. Tripelsalz. 5 ccm 2%ige NaCl-Lösung werden mit 125 ccm Uranylreagens gemischt; nach 15 Min. wird der Niederschlag auf eine Glasnutsche abgesaugt, 5mal mit Eisessig, 5mal mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über CaCl_2 1 Stde. getrocknet. 3. Eisessig-Alkohol. 75 ccm Eisessig, gemischt mit 425 ccm 95%igem Alkohol, werden mit Tripelsalz gesättigt und filtriert. 4. 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung. 5. Wasserfreier Äther. 6. 6 n-Schwefelsäure. 7. 30%iges Wasserstoffsuperoxyd. 8. 20%ige Trichloressigsäure.

Ausführung. 0,2 ccm Serum werden zuerst mit 0,2 ccm Schwefelsäure und 0,1 ccm konz. Salpetersäure in einem Zentrifugenglas, das sich zum Veraschen eignet, auf dem Wasserbad digeriert, um die Proteine zum größten Teil zu lösen, dann kühlt man kurz, versetzt mit 1 Tropfen H_2O_2 , verascht vorsichtig und wiederholt dies, bis 1 Tropfen farblose Schwefelsäure übrig bleibt. Meist sind 6 Tropfen H_2O_2 notwendig. Zum Veraschungsrückstand setzt man 8 ccm Uranylreagens zu und rührt 2 Min.; nach 15 Min. ist die Fällung beendet. Man schleudert 15 Min. bei

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. **117**, 452 (1939). — ²⁾ Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **81**, 352 (1937). — ³⁾ Journ. of biol. Chem. **107**, 337 (1934). — ⁴⁾ Compt. rend. Sci. Soc. Biol. **127**, 818 (1939). — ⁵⁾ Journ. of biol. Chem. **124**, 347 (1938).

2000 Touren, gießt ab, läßt das Glas umgekehrt 5 Min. stehen, säubert die Ränder des Glases gut und wäscht mit 2 *ccm* Eisessig-Alkohol, schleudert wieder 10 Min. und kehrt das Glas wieder 5 Min. um. Die zweite und dritte Waschung werden mit je 5 *ccm* Äther ausgeführt. Schließlich trocknet man das Glas 3 Min. an einem warmen Ort, um den Äther zu vertreiben, und löst dann den Niederschlag in 10,0 *ccm* Ammoniumrhodanid-Lösung. Danach zentrifugiert man nochmals, um Spuren von unlöslichem Uranylphosphat zu entfernen, und colorimetriert.

Man kann ebenso eine entsprechende Menge von Serumfiltrat, dessen Eiweiß mit Trichloressigsäure gefällt worden ist, verwenden, ohne zu veraschen. Von Harn nimmt man 0,2 *ccm*, die man direkt mit 8 *ccm* Uranylreagens fällt.

Die Farbe soll direkt proportional dem Natriumgehalt sein, sodaß sehr genaue Werte erhalten werden.

Unter den sogenannten Spurenmetallen spielt das Eisen, welches nicht an das Hämoglobin gebunden ist, eine große Rolle. M. M. Murray, G. E. Glock und F. Lowater¹⁾ analysierten menschliche Zähne, Zahnschmelz und Zahnstein spektralanalytisch mit Hilfe eines Hilger-Spektrographen mit einem Meßbereich von 2500—3500 Å. Es wurden Graphitelektroden bei 220 Volt Klemmenspannung verwendet und Bogenlichtaufnahmen gemacht. Calciumphosphat diente als Grund- und reines Eisen bzw. Ferroammoniumsulfat als Vergleichssubstanz. Die Intensität der Eisenlinien im weißen Zahnstein lag zwischen 0,005 und 0,01% Eisen. Bei der colorimetrischen Bestimmung mit Dipyridyl konnten die Verfasser nach 15 Min. noch keine maximale Färbung erreichen, so daß erst nach mehreren Stunden colorimetriert wurde. Auf diese Weise wurden im Zahnschmelz 0,0279% Fe entgegen dem Befund von Engel (0,0008%) gefunden. Der Eisengehalt der übrigen Zahnschmelz lag nach der colorimetrischen Methode in Übereinstimmung mit den spektrographischen Befunden bei 0,0087%. Bei der Untersuchung der Schneidezähne der Ratte ergab sich, daß die oberen Zähne einen höheren Eisengehalt haben als die unteren.

Bei der therapeutischen Applikation von Wismutpräparaten ergab sich nach G. Dóczy²⁾, daß durch eine Blockierung des reticuloendothelialen Systems eine geringere Speicherung in Niere, Milz, Leber und Gehirn erzielt wird.

Für die Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink verwenden J. Schwaibold und A. Lesmüller³⁾ Dithizon. Sie geben eine Arbeitsvorschrift, nach der es gelingt, durch sukzessive Extraktion die einzelnen Elemente nebeneinander zu bestimmen.

Reagenzien. Salzsäure (reinst); Schwefelsäure (reinst); Dithizonlösungen (12 mg bzw. 6 mg in 100 *ccm* CCl₄); Ammoniak (reinst); 20%ige Seignettesalzlösung; 1%ige Lösung von Kaliumcyanid (reinst); 1%ige Stammlösung von Natriumsulfid, davon 40 *ccm* mit Wasser auf 1000 *ccm* verdünnen.

¹⁾ Brit. dental. Journ. 66, 345 (1939). — ²⁾ Dermatol. Ztschrft. 78, 82 (1938). — ³⁾ Biochem. Ztschrft. 300, 331 (1938/39).

Zu 100 ccm der zu untersuchenden, ungefähr neutralen Lösung gibt man 5 ccm 10%ige Schwefelsäure und extrahiert so lange mit kleinen Mengen Dithizon (6 mg in 100 ccm CCl_4), bis die grüne Färbung der Lösung unverändert bleibt. Die vereinigten CCl_4 -Auszüge werden mit Tetrachlorkohlenstoff auf 30 ccm aufgefüllt, 1mal mit 10 ccm Wasser und so oft mit je 10 ccm einer 1:1000 verdünnten Ammoniaklösung gewaschen, daß die Waschflüssigkeit nicht mehr oder kaum gefärbt ist. Es wird noch einmal kurz mit 1%iger Schwefelsäure durchgeschüttelt, dann erfolgt Messung im Stufenphotometer mit Filter S 53. Etwa vorhandenes Quecksilber reagiert gleichzeitig; wird aber die Dithizonlösung mit 10 ccm 5%iger Kaliumjodidlösung gewaschen, so wird der Quecksilberkomplex zerstört, und es bleibt nur die Kupferfarbe übrig. Bei einem Gehalt von 10—20 γ Kupfer stören 1000 γ EisenII, 50 γ Mangan, 25 γ ZinnIV, 20 γ Quecksilber, 10 γ Wismut nicht.

Die nach der Abtrennung des Kupfers verbleibende wäßrige Flüssigkeit wird mit 3 ccm 20%iger Seignettesalzlösung, die zuvor mit Dithizon gereinigt worden ist, und 9—10 ccm 5%iger Ammoniaklösung (Umschlag von Thymolblau nach Blau) versetzt und so lange mit Dithizon (12 mg in 100 ccm CCl_4) ausgeschüttelt, bis die Dithizonlösung farblos oder schwach grün bleibt. Die vereinigten Auszüge werden mit CCl_4 auf 60 ccm aufgefüllt, gegebenenfalls auch auf ein kleineres Volumen. Ein gemessener Teil dieser Lösung wird mit 1%iger KCN-Lösung gewaschen, bis diese farblos bleibt. Hierdurch wird der Zinkkomplex entfärbt, und, wenn die zurückbleibende CCl_4 -Lösung mit Salzsäure behandelt wird, erscheint die Farbe des Bleikomplexes, die im Stufenphotometer mit Filter S 61 gemessen wird. Der andere Teil des CCl_4 -Extraktes wird mit 10 ccm Natriumsulfidlösung bis zur Farblosigkeit gewaschen; dadurch werden neben Blei alle anderen in Betracht kommenden Metallkomplexe, außer Kobalt und Nickel, zersetzt. Auch Cadmium wird so gut wie vollständig entfernt. Die nun verbleibende Lösung des Zinkkomplexes wird mit Filter S 53 im Stufenphotometer gemessen.

Ist die vorhandene Bleimenge gegenüber Zink sehr klein, so schüttelt man die Dithizonlösungen beider Komplexe 2mal mit einer Pufferlösung, bestehend aus 10% 0,1 n-Natriumacetatlösung und 90% 0,1 n-Essigsäure (p_H -Wert 3,5). Hierbei wird nur der Bleikomplex zersetzt. Die Pufferlösung, die gegebenenfalls mit Dithizon vorher gereinigt werden muß (Leerversuch), wird nun mit Ammoniak bis zum Umschlag von Thymolblau versetzt und der Bleigehalt wie oben mit Dithizon bestimmt. Hierdurch ist es auch möglich, das Blei in sehr kleinem Volumen zu erhalten und dadurch die Bestimmung genauer zu gestalten. Die Durchführung einer Bestimmung in einer analysenfertigen Lösung erfordert etwa 1 Stde. Die Genauigkeit des Verfahrens wird auf $\pm 10\%$ angegeben.

Bei der Bestimmung in Organen hat sich gezeigt, daß die Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der Veraschung notwendig ist, um Verluste zu vermeiden. Das Produkt wird zunächst bei etwa 400° vollständig verkohlt, der Rückstand zerrieben und, gegebenenfalls nach Anfeuchten mit Wasser, mit heißer 10%iger Salzsäure ausgezogen. Da-

durch wird der größte Teil der Metallspuren entfernt, der noch verbleibende Rückstand wird mit wenig Salpetersäure abgeraucht, dann bei 600° verascht und die Veraschung in 20—30 Min. zu Ende geführt. Man erhält eine einwandfreie Asche, die nun noch einmal mit verdünnter Salpetersäure abgeraucht wird, um dann mit heißer verdünnter Salzsäure vollständig extrahiert zu werden. Die so gewonnenen Extrakte können nach der oben beschriebenen Methode nach Neutralisation weiter verarbeitet werden.

Bei Verwendung von reinen Salzen ergeben sich folgende Eichkurven, die aber vor dem praktischen Gebrauch mit den eigenen Lösungen zu kontrollieren sind.

γ Cu in 30 ccm CCl_4	10	20	30	40	50	60
E =	0,232	0,463	0,695	0,927	1,159	1,39
γ Pb in 30 ccm CCl_4	10	20	30	40	50	60
E =	0,112	0,225	0,338	0,451	0,563	0,676
γ Zn in 60 ccm CCl_4	10	20	30	40	50	60
E =	0,28	0,48	0,84	1,12	1,4	1,68

Die hauptsächlichsten Puffersubstanzen im Harn sind Carbonate, Phosphate und Citrate. A. C. Kuyper¹⁾ fällt diese Stoffe aus dem Harn aus und bestimmt nun in dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat die gemeinsame Pufferwirkung der Restbestandteile. Es wird mit 0,115 n-Alkalilösung titriert und die p_H -Änderung potentiometrisch gemessen. Es ergibt sich, daß die Pufferwirkung innerhalb der p_H -Werte 5—8 sehr gering ist; jenseits dieses p_H -Bereiches ist sie erheblich größer, was durch den Gehalt an Aminosäuren erklärt wird. Werden Natriumhydrogencarbonat, Citronensäure usw. peroral verabreicht, so verursachen diese Stoffe naturgemäß keine Änderung der Pufferwirkung.

Zur Bestimmung des Broms in eiweißfreien Filtraten verwenden Helen L. Wikoff, Eloise Bame und M. Brandt²⁾ die Eigenschaft des freien Broms, mit entfärbter Fuchsinlösung eine Färbung zu ergeben, welche von Fullererde adsorbiert wird. Aus dem Adsorbat läßt sich der Farbstoff wieder herauslösen und colorimetrieren. Dieses von G. Denigès und L. Chelle³⁾ angewendete Verfahren wird insofern abgeändert, als an Stelle von Chloroform Aceton als Elutionsmittel verwendet wird, das wegen seiner Wasserlöslichkeit keine Trübungen verursacht. Man stellt sich zuerst aus einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und etwa 30 mg Kaliumpersulfat etwas Perschwefelsäure her, die man mit 10 ccm eiweißfreiem Blutfiltrat und danach mit 1 ccm fuchsin-schwefliger Säure versetzt. Wenn ein Rosa-Farbtön erscheint, wird Natriumhydrogensulfat zugegeben, durch Mischen mit 2 g Fullererde der Farbstoff adsorbiert und aus dem Adsorbat durch Aceton wieder gelöst. Ist der Bromgehalt größer als 5 mg-%, so wird der Farbstoff nicht mehr vollständig von der Erde aufgenommen.

¹⁾ Journ. of biol. Chem. 123, 409 (1938). — ²⁾ Journ. Lab. clin. Med. 24, 427 (1939). — ³⁾ Ann. Chim. anal. appl. 23, 81 (1918); vgl. diese Ztschrft. 67, 72 (1925/26).

Bei der Bestimmung des Kieselsäuregehaltes des Blutes nach H. Kraut¹⁾ findet man nach den Angaben von H. Frank und G. Gerstel²⁾ zu hohe Werte. Die Krautsche Bestimmung wird besonders aus methodischen Gründen kritisiert; einerseits soll die Glühzeit von 3 Min. nicht genügen, andererseits ist die Brenntemperatur so hoch, daß wichtige Bestandteile verdampfen können. Durch Analysen wird dargetan, daß die Genauigkeit von der Größe des Platintiegels abhängt; je größer der Tiegel, desto genauer sind die Werte.

Von M. H. Power und E. G. Wakefield³⁾ wird eine neue Vorschrift zur volumetrischen Bestimmung der Schwefelsäure nach der Benzidinmethode angegeben.

Reagenzien. 20%ige Trichloressigsäure (hergestellt aus redestillierter Säure); 95%iger Alkohol; 1%ige Benzidinlösung in Alkohol; 0,01 n- und 0,001 n-Natronlauge; 0,01%ige wäßrige Phenolrotlösung.

Ausführung. 2 *ccm* Serum werden mit 2 *ccm* Trichloressigsäure gefällt, nach 15–30 Min. nochmals gründlich gerührt und zentrifugiert. Zu 2 *ccm* des Filtrats gibt man 5 *ccm* Benzidinlösung und rührt mit einem Glasstab um, den man mit einigen Tropfen Alkohol abspült. Nach mindestens 1 Stde. wird 10 Min. zentrifugiert und die Flüssigkeit dekantiert, worauf die letzten Tropfen mit einem Stückchen Papier oder dgl. abgetrocknet werden. Dann wäscht man mit 5–6 *ccm* Alkohol unter Abspülen der Wände sorgfältig aus, indem man den Niederschlag durch Rollen und Schwenken aufwirbelt, zentrifugiert und das Waschen noch einmal wiederholt. Der verbleibende Rückstand wird in 2–2,5 *ccm* destilliertem Wasser gelöst und unter Zusatz von 0,1 *ccm* Phenolrotlösung mit Sodalösung titriert. Ein Leerwert, der im allgemeinen 0,08–0,12 *ccm* beträgt, muß von dem Ergebnis abgezogen werden. Wenn mit einer 0,002 n-Alkalilösung titriert wird, ergibt sich der Gehalt an anorganischem Schwefel in *mg*-% aus dem Verbrauch in *ccm*, multipliziert mit 3,2, wenn das Filtrat von 1 *ccm* Serum wie oben genommen worden ist.

Zur Bestimmung der Gesamtsulfate werden 5 *ccm* Serumfiltrat mit 5 *ccm* 0,5 n-Salzsäure 2–3 Stdn. im Wasserbad oder im Dampfbad erhitzt, wobei der größte Teil der Trichloressigsäure zersetzt wird. Der Rückstand wird vollkommen eingedampft, wobei auch die letzten Spuren von Salzsäure entfernt werden; nach dem Abkühlen wird der Rückstand in 8,5%iger Trichloressigsäure gelöst; hierauf wird zentrifugiert und die Bestimmung wie weiter oben beschrieben fortgeführt.

K. Hinsberg.

¹⁾ Ztschrft. physiol. Chem. 194, 81 (1931). — ²⁾ Ztschrft. physiol. Chem. 253, 225 (1938). — ³⁾ Journ. of Biol. Chem. 123, 665 (1938).